

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-064009

(43)Date of publication of application : 28.02.2002

(51)Int.Cl.

H01F 1/053  
 B22D 11/06  
 B22F 1/00  
 B22F 9/08  
 C21D 6/00  
 C22C 38/00  
 C22C 45/02  
 H01F 1/06  
 H01F 1/08

(21)Application number : 2000-250947

(71)Applicant : SUMITOMO SPECIAL METALS  
CO LTD

(22)Date of filing : 22.08.2000

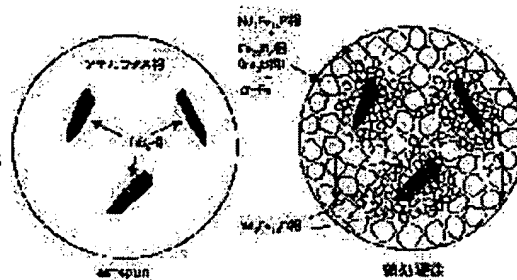
(72)Inventor : MITSUGI TOSHIO  
KANEKIYO HIROKAZU

(54) IRON-BASED RARE EARTH ALLOY MAGNET AND METHOD OF MANUFACTURING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an iron-based rare earth alloy magnet which is small in rare earth content, high in magnetization properties, and excellent in rectangularity on a demagnetization curve.

SOLUTION: An iron-based rare earth alloy magnet has composition represented by a compositional formula,  $(\text{Fe}_{1-m}\text{Tm})_{100-x-y-z}\text{QxRyMz}$ . T is one or more elements selected from Co and Ni; Q is one or more elements selected from B(boron) and C(carbon); R is one or more rare earth elements excluding La and Ce; and M is Ti. In the formula, (x), (y), (z), and (m) are so set as to satisfy formulas,  $10 < x \leq 20$  atom%,  $6 \leq y < 10$  atom%,  $0.1 \leq z \leq 12$  atom%, and  $0 \leq m \leq 0.5$  atom%. This magnet contains a Ti-based boride phase even in a stage in which it is solidified by quenching, and a structure capable of displaying excellent magnet characteristics can be formed in the magnet by the action of the Ti-based boride phase.



BEST AVAILABLE COPY

---

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-64009

(P2002-64009A)

(43) 公開日 平成14年2月28日 (2002.2.28)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 1 F 1/053		B 2 2 D 11/06	3 6 0 B 4 E 0 0 4
B 2 2 D 11/06	3 6 0	B 2 2 F 1/00	Y 4 K 0 1 7
B 2 2 F 1/00		9/08	M 4 K 0 1 8
9/08		C 2 1 D 6/00	B 5 E 0 4 0
C 2 1 D 6/00		C 2 2 C 38/00	3 0 3 D

審査請求 未請求 請求項の数22 O L (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-250947(P2000-250947)

(22) 出願日 平成12年8月22日 (2000.8.22)

(71) 出願人 000183417

住友特殊金属株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目7番19号

(72) 発明者 三次 敏夫

大阪府三島郡島本町江川2丁目15番17号

住友特殊金属株式会社山崎製作所内

(72) 発明者 金清 裕和

大阪府三島郡島本町江川2丁目15番17号

住友特殊金属株式会社山崎製作所内

(74) 代理人 100101683

弁理士 奥田 誠司

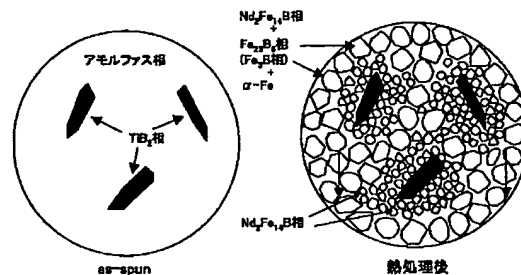
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 鉄基希土類合金磁石およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 希土類元素が少ないながらも高い磁化を示し、減磁曲線の角形性にも優れた鉄基希土類合金磁石を提供する。

【解決手段】 組成式が  $(\text{Fe}_{1-m}\text{T}_m)_{100-x-y-z}\text{Q}_x\text{R}_y\text{M}_z$  表現される鉄基希土類合金磁石である。TはCoおよびNiからなる群から選択された1種以上の元素、QはB(硼素)およびC(炭素)からなる群から選択された1種以上の元素、RはLaおよびCeを含まない1種以上の希土類金属元素、MはTiである。x、y、z、およびmは、それぞれ、 $10 < x \leq 20$  原子%、 $6 \leq y < 10$  原子%、 $0.1 \leq z \leq 12$  原子%、および  $0 \leq m \leq 0.5$  の関係を満足する。この磁石は、結晶化熱処理前の急冷凝固状態にある段階から、Ti基ホウ化物相を含有しており、このTi基ホウ化物相の働きにより、優れた磁石特性を発揮し得る組織構造が形成される。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 組成式が  $(\text{Fe}_{1-x}\text{T}_x)_{100-x-y-z}\text{Q}_x\text{R}_y\text{M}_z$  (TはCoおよびNiからなる群から選択された1種以上の元素、QはBおよびCからなる群から選択された1種以上の元素、RはLaおよびCeを含まない1種以上の希土類金属元素、MはTi) で表現され、組成比率x、y、z、およびmが、それぞれ、

$10 < x \leq 20$  原子%、

$6 \leq y < 10$  原子%、

$0.1 \leq z \leq 12$  原子%、および

$0 \leq m \leq 0.5$

を満足し、 $\text{R}_2\text{Fe}_3\text{B}$ 型化合物相、強磁性相、およびTi基ホウ化物相を含有する鉄基希土類合金磁石。

【請求項2】 前記強磁性相の平均サイズは1nm以上100nm以下の範囲内にある請求項1に記載の鉄基希土類合金磁石。

【請求項3】 前記強磁性相は、鉄基ホウ化物相および $\alpha\text{-Fe}$ 相を含む請求項1または2に記載の鉄基希土類合金磁石。

【請求項4】 前記鉄基ホウ化物相は、 $\text{Fe}_2\text{B}$ および/または $\text{Fe}_3\text{B}_2$ を含んでいることを特徴とする請求項3に記載の鉄基希土類合金磁石。

【請求項5】 組成比率xおよびzが、それぞれ、 $13 \leq x \leq 20$  原子%および $3.0 \leq z \leq 12$  原子%を満足する請求項1から4のいずれかに記載の鉄基希土類合金磁石。

【請求項6】 前記Ti基ホウ化物相が $\text{TiB}_2$ を含んでいることを特徴とする請求項1から5のいずれかに記載の鉄基希土類合金磁石。

【請求項7】 組成比率xおよびzが、 $z/x \geq 0.1$ を満足する請求項1から6のいずれかに記載の鉄基希土類合金磁石。

【請求項8】 前記Rの組成比率yが9.5原子%以下であることを特徴とする請求項1から7のいずれかに記載の鉄基希土類合金磁石。

【請求項9】 前記Rの組成比率yが9.1原子%以下であることを特徴とする請求項8に記載の鉄基希土類合金磁石。

【請求項10】 厚さが10 $\mu\text{m}$ 以上300 $\mu\text{m}$ 以下の薄帯形状を有している請求項1から9のいずれかに記載の鉄基希土類合金磁石。

【請求項11】 粉末化されている請求項1から9のいずれかに記載の鉄基希土類合金磁石。

【請求項12】 粉末粒子の平均粒径が30 $\mu\text{m}$ 以上250 $\mu\text{m}$ 以下である請求項11に記載の鉄基希土類合金磁石。

【請求項13】 保磁力 $H_c \geq 480 \text{ kA/m}$ 、残留磁束密度 $B_r \geq 0.7 \text{ T}$  (テスラ) の硬磁気特性を有する請求項1から12のいずれかに記載の鉄基希土類合金磁石。

【請求項14】 請求項11または12に記載された鉄基希土類合金磁石の粉末を含む磁石粉末を樹脂で成形したボンド磁石。

【請求項15】 組成式が  $(\text{Fe}_{1-x}\text{T}_x)_{100-x-y-z}\text{Q}_x\text{R}_y\text{M}_z$  (TはCoおよびNiからなる群から選択された1種以上の元素、QはBおよびCからなる群から選択された1種以上の元素、RはLaおよびCeを含まない1種以上の希土類金属元素、MはTi) で表現され、組成比率x、y、zおよびmが、それぞれ、

10  $10 < x \leq 20$  原子%、

$6 \leq y < 10$  原子%、

$0.1 \leq z \leq 12$  原子%、および

$0 \leq m \leq 0.5$

を満足する合金の溶湯を作製する工程と、前記合金の溶湯を急冷することによって、少なくともTi基ホウ化物相およびアモルファス相が混在する急冷合金を作製する急冷工程と、前記急冷合金を結晶化し、それによって、 $\text{R}_2\text{Fe}_3\text{B}$ 型化合物相、強磁性相、およびTi基ホウ化物相を含有し、前記強磁性相の平均サイズが1nm以上100nm以下の範囲内にある組織を形成する工程とを包含する鉄基希土類合金磁石の製造方法。

【請求項16】 Fe、Q (QはBおよびCからなる群から選択された1種以上の元素)、R (Rは希土類元素)、およびTiを含有する合金溶湯を作製する工程と、

前記合金溶湯を冷却し、Ti基ホウ化物相およびアモルファス相を含む凝固合金を作製する工程と、

前記凝固合金を加熱することによって、 $\text{R}_2\text{Fe}_3\text{B}$ 型結晶構造を持つ化合物相結晶相を成長させ、その後、 $\alpha\text{-Fe}$ 相結晶相の成長を開始させる工程と、を包含する鉄基希土類合金磁石の製造方法。

【請求項17】 ストリップキャスト法を用いて前記合金の溶湯を冷却する請求項15または16に記載の鉄基希土類合金磁石の製造方法。

【請求項18】 請求項15から17のいずれかに記載の製造方法によって作製された磁石粉末を用意する工程と、

前記磁石粉末を用いてボンド磁石を作製する工程とを包含するボンド磁石の製造方法。

【請求項19】 組成式が  $(\text{Fe}_{1-x}\text{T}_x)_{100-x-y-z}\text{Q}_x\text{R}_y\text{M}_z$  (TはCoおよびNiからなる群から選択された1種以上の元素、QはBおよびCからなる群から選択された1種以上の元素、RはLaおよびCeを含まない1種以上の希土類金属元素、MはTi) で表現され、組成比率x、y、zおよびmが、それぞれ、

$10 < x \leq 20$  原子%、

$6 \leq y < 10$  原子%、

$0.1 \leq z \leq 12$  原子%、および

$0 \leq m \leq 0.5$

50 を満足し、Ti基ホウ化物相およびアモルファス相を

む鉄基希土類合金磁石用急冷合金。

【請求項20】 Fe、Q（QはBおよびCからなる群から選択された1種以上の元素）、R（Rは希土類元素）、およびTiを含有する合金溶湯を冷却することによって作製され、Ti基ホウ化物相およびアモルファス相を含み、熱処理によって $\alpha$ -Fe相結晶相の成長開始より先に $R_2Fe_{14}B$ 型結晶構造を持つ化合物相結晶相が成長する組織を有している鉄基希土類合金磁石用急冷合金。

【請求項21】 請求項20に記載の鉄基希土類合金磁石用急冷合金を加熱することによって作製された鉄基希土類合金磁石。

【請求項22】  $R_2Fe_{14}B$ 型化合物相、鉄基ホウ化物相、 $\alpha$ -Fe相、およびTi基ホウ化物相が同一組織内に混在している鉄基希土類合金磁石。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、各種モータやアクチュエータに好適に使用される鉄基希土類合金磁石およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、家電用機器、OA機器、および電装品等において、より一層の高性能化と小型軽量化が要求されている。そのため、これらの機器に使用される永久磁石については、磁気回路全体としての性能対重量比を最大にすることが求められており、例えば残留磁束密度 $B_r$ が0.5T（テスラ）以上の永久磁石を用いることが要求されている。しかし、従来の比較的安価なハードフェライト磁石によっては、残留磁束密度 $B_r$ を0.5T以上にするとはできない。

【0003】現在、0.5T以上の高い残留磁束密度 $B_r$ を有する永久磁石としては、粉末冶金法によって作製されるSm-Co系磁石が知られている。Sm-Co系磁石以外では、粉末冶金法によって作製されるNd-Fe-B系磁石や、液体急冷法によって作製されるNd-Fe-B系急冷磁石が高い残留磁束密度 $B_r$ を発揮することができる。前者のNd-Fe-B系磁石は、例えば特開昭59-46008号公報に開示されており、後者のNd-Fe-B系急冷磁石は例えば特開昭60-9852号公報に開示されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、Sm-Co系磁石は、原料となるSmおよびCoのいずれもが高価であるため、磁石価格が高いという欠点を有している。

【0005】Nd-Fe-B系磁石の場合は、安価なFeを主成分として（全体の60重量%～70重量%程度）含むため、Sm-Co系磁石に比べて安価ではあるが、その製造工程に要する費用が高いという問題がある。製造工程費用が高い理由のひとつは、含有量が全体

の10原子%～15原子%程度を占めるNdの分離精製や還元反応に大規模な設備と多大な工程が必要になることである。また、粉末冶金法による場合は、どうしても製造工程数が多くなる。

【0006】これに対し、液体急冷法によって製造されるNd-Fe-B系急冷磁石は、溶解工程→液体冷却工程→熱処理工程といった比較的簡単な工程で得られるため、粉末冶金法によるNd-Fe-B系磁石に比べて工程費用が安いという利点がある。しかし、液体急冷法による場合、バルク状の永久磁石を得るには、急冷合金から作製した磁石粉末を樹脂と混ぜ、ボンド磁石を形成する必要があるため、成形されたボンド磁石に占める磁石粉末の充填率（体積比率）は高々80%程度である。また、液体急冷法によって作製した急冷合金は、磁氣的に等方性である。

【0007】以上の理由から、液体急冷法を用いて製造したNd-Fe-B系急冷磁石は、粉末冶金法によって製造した異方性のNd-Fe-B系焼結磁石に比べて $B_r$ が低いという問題を有している。

20 【0008】Nd-Fe-B系急冷磁石の特性を改善する手法としては、特開平1-7502号公報に記載されているように、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、およびWからなる群から選択された少なくとも一種の元素と、Ti、V、およびCrからなる群から選択された少なくとも一種の元素とを複合的に添加することが有効である。このような元素の添加によって、保磁力 $H_c$ と耐食性とが向上するが、残留磁束密度 $B_r$ を改善する有効な方法は、ボンド磁石の密度を向上すること以外に知られていない。

30 【0009】Nd-Fe-B系磁石の場合、希土類元素の濃度が比較的低い組成、すなわち、 $Nd_{1-x}Fe_{x+1}B_2$ （原子%）の近傍組成を持ち、Fe、B型化合物を主相とする磁石材料が提案されている（R. Coehoorn等、J. de Phys. C8, 1998, 669～670頁）。この永久磁石材料は、液体急冷法によって作製したアモルファス合金に対して結晶化熱処理を施すことにより、軟磁性であるFe、B相および硬磁性であるNd、Fe、B相が混在する微細結晶集合体から形成された準安定構造を有しており、「ナノコンポジット磁石」と称されている。この

40 ようなナノコンポジット磁石については、1T以上の高い残留磁束密度 $B_r$ を有することが報告されているが、その保磁力 $H_c$ は160kA/m～240kA/mと比較的低い。そのため、この永久磁石材料の使用は、磁石の動作点が1以上になる用途に限られている。

【0010】また、ナノコンポジット磁石の原料合金に種々の金属元素を添加し、磁気特性を向上させる試みがなされているが（特開平3-261104号公報、特許第2727505号公報、特許第2727506号公報、国際出願の国際公開公報WO003/03403、W.C.Chan, et al., "THE EFFECTS OF REFRACTORY METALS ON THE MAGNETIC PROPERTIES OF  $\alpha$ -

Fe/R<sub>2</sub>Fe<sub>3</sub>B-TYPE NANOCOMPOSITES", IEEE, Trans. Magn. No. 5, INTERMAG.99, Kyongju, Korea pp.3265-3267, 1999)、必ずしも充分な「コスト当りの特性値」は得られていない。

【0011】本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、高い保磁力（例えば  $H_c \geq 480 \text{ kA/m}$ ）を維持しながら、残留磁束密度  $B_r \geq 0.7 \text{ T}$  を満足する優れた磁気特性を持つ鉄基合金磁石を安価に製造し得る永久磁石の製造方法を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明による鉄基希土類合金磁石は、組成式が  $(\text{Fe}_{1-x}\text{T}_x)_{100-x-y-z}\text{Q}_y\text{R}_y\text{M}_z$ （TはCoおよびNiからなる群から選択された1種以上の元素、QはBおよびCからなる群から選択された1種以上の元素、RはLaおよびCeを含まない1種以上の希土類金属元素、MはTi）で表現され、組成比率x、y、z、およびmが、それぞれ、 $10 < x \leq 20$  原子%、 $6 \leq y < 10$  原子%、 $0.1 \leq z \leq 12$  原子%、および  $0 \leq m \leq 0.5$  を満足し、 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  型化合物相、強磁性相、およびTi基ホウ化物相を含有する。

【0013】前記強磁性相の平均サイズは1nm以上100nm以下の範囲内にすることが好ましい。

【0014】好ましい実施形態において、前記強磁性相は、鉄基ホウ化物相および $\alpha\text{-Fe}$ 相を含む。

【0015】好ましい実施形態において、前記鉄基ホウ化物相は、 $\text{Fe}_2\text{B}$ および/または $\text{Fe}_3\text{B}_4$ を含んでいる。

【0016】組成比率xおよびzは、それぞれ、 $13 \leq x \leq 20$  原子%および3、 $0 \leq z \leq 12$  原子%を満足することが好ましい。

【0017】好ましい実施形態では、前記Ti基ホウ化物相がTiB<sub>2</sub>を含んでいる。

【0018】組成比率xおよびzが、 $z/x \geq 0.1$  を満足することが好ましい。

【0019】前記Rの組成比率yは9.5原子%以下であることが好ましい。

【0020】前記Rの組成比率yは9.1原子%以下であってもよい。

【0021】ある好ましい実施形態において、前記磁石は、厚さが10 $\mu\text{m}$ 以上300 $\mu\text{m}$ 以下の薄帯形状を有している。

【0022】ある好ましい実施形態において、前記磁石は粉末化されている。

【0023】ある好ましい実施形態においては、粉末粒子の平均粒径が30 $\mu\text{m}$ 以上250 $\mu\text{m}$ 以下である。

【0024】好ましい実施形態においては、保磁力 $H_c$ 、 $\geq 480 \text{ kA/m}$ 、残留磁束密度 $B_r \geq 0.7 \text{ T}$ の硬磁気特性を有している。

【0025】本発明によるボンド磁石は、上記何れかの鉄基希土類合金磁石の粉末を含む磁石粉末を樹脂で成形したものである。

【0026】本発明による鉄基希土類合金磁石の製造方法は、組成式が  $(\text{Fe}_{1-x}\text{T}_x)_{100-x-y-z}\text{Q}_y\text{R}_y\text{M}_z$ （TはCoおよびNiからなる群から選択された1種以上の元素、QはBおよびCからなる群から選択された1種以上の元素、RはLaおよびCeを含まない1種以上の希土類金属元素、MはTi）で表現され、組成比率x、

10 y、z、およびmが、それぞれ、 $10 < x \leq 20$  原子%、 $6 \leq y < 10$  原子%、 $0.1 \leq z \leq 12$  原子%、および  $0 \leq m \leq 0.5$  を満足する合金の溶湯を作製する工程と、前記合金の溶湯を急冷することによって、少なくともTi基ホウ化物相およびアモルファス相が混在する急冷合金を作製する急冷工程と、前記急冷合金を結晶化し、それによって、 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  型化合物相、強磁性相、およびTi基ホウ化物相を含有し、前記強磁性相の平均サイズが1nm以上100nm以下の範囲内にある組織を形成する工程とを包含する。

20 【0027】本発明による鉄基希土類合金磁石の製造方法は、Fe、Q（QはBおよびCからなる群から選択された1種以上の元素）、R（Rは希土類元素）、およびTiを含有する合金溶湯を作製する工程と、前記合金溶湯を冷却し、Ti基ホウ化物相およびアモルファス相を含む凝固合金を作製する工程と、前記凝固合金を加熱することによって、 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  型結晶構造を持つ化合物相結晶相を成長させ、その後 $\alpha\text{-Fe}$ 相結晶相の成長を開始させる工程とを包含する。

【0028】ストリップキャスト法を用いて前記合金溶湯を冷却することが好ましい。

30 【0029】本発明によるボンド磁石の製造方法は、上記何れかの製造方法によって作製された磁石粉末を用意する工程と、前記磁石粉末を用いてボンド磁石を作製する工程とを包含する。

【0030】本発明による鉄基希土類合金磁石用急冷合金は、組成式が  $(\text{Fe}_{1-x}\text{T}_x)_{100-x-y-z}\text{Q}_y\text{R}_y\text{M}_z$ （TはCoおよびNiからなる群から選択された1種以上の元素、QはBおよびCからなる群から選択された1種以上の元素、RはLaおよびCeを含まない1種以上の希土類金属元素、MはTi）で表現され、組成比率x、y、z、およびmが、それぞれ、 $10 < x \leq 20$  原子%、 $6 \leq y < 10$  原子%、 $0.1 \leq z \leq 12$  原子%、および  $0 \leq m \leq 0.5$  を満足し、Ti基ホウ化物相およびアモルファス相を含む。

40 【0031】本発明による鉄基希土類合金磁石用急冷合金は、Fe、Q（QはBおよびCからなる群から選択された1種以上の元素）、R（Rは希土類元素）、およびTiを含有する合金溶湯を冷却することによって作製され、Ti基ホウ化物相およびアモルファス相を含み、熱処理によって $\alpha\text{-Fe}$ 相結晶相の成長開始より先にR、

$\text{Fe}_{1-x}\text{B}$ 型結晶構造を持つ化合物相結晶相が成長する組織を有している。

【0032】本発明による鉄基希土類合金磁石は、上記鉄基希土類合金磁石用急冷合金を加熱することによって作製されたものである。

【0033】本発明による鉄基希土類合金磁石は、 $\text{R}_2\text{Fe}_{1-x}\text{B}$ 型化合物相、鉄基ホウ化物相、 $\alpha\text{-Fe}$ 相、および $\text{Ti}$ 基ホウ化物相が同一組織内に混在していることを特徴とする。

【0034】

【発明の実施の形態】本発明の鉄基希土類合金磁石は、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Q}$ （ $\text{Q}$ は $\text{B}$ および $\text{C}$ からなる群から選択された1種以上の元素）、 $\text{R}$ （ $\text{R}$ は希土類元素）、および $\text{Ti}$ を含有する鉄基合金溶湯を冷却することによって、 $\text{Ti}$ 基ホウ化物相およびアモルファス相を含む凝固合金を作製した後、この凝固合金を加熱し、結晶化させることによって製造される。

【0035】本発明者は、鉄基希土類合金へ適切な量の $\text{Ti}$ を添加し、急冷凝固合金のアモルファス相中に $\text{Ti}$ およびホウ素の化合物相（ $\text{Ti}$ 基ホウ化物相）を形成することにより、結晶化熱処理で $\text{Ti}$ 基ホウ化物相の周囲に微細な結晶粒が析出し、 $\text{Ti}$ 基ホウ化物相から離れた領域で相対的に大きな結晶粒が析出することを見出した。

【0036】このような $\text{Ti}$ 基ホウ化物相の働きを利用することにより、 $\alpha\text{-Fe}$ 相の粗大化を抑制するとともに、磁化の高い鉄基ホウ化物相を成長させ、それによって複合型磁石の特性を向上させることができる。

【0037】まず、図1を参照しながら本発明の特徴部を詳細に説明する。図1の左側部分は、本発明による急冷凝固合金の組織構造を示しており、右側部分は、結晶化熱処理後の合金組織構造を示している。この図は、透過型顕微鏡（TEM）観察に基づいて作成したものであるが、各構成相（結晶粒）の大きさは必ずしも現実の大きさに対応していない。

【0038】図1に示されるように、本発明による急冷凝固合金は、 $\text{Ti}$ 基ホウ化物相（ $\text{TiB}_2$ 相）がアモルファス相中に分散した構造を有している。 $\text{TiB}_2$ 相以外の結晶相はアモルファス相中で特に明瞭には観察されず、原料合金の溶湯を急冷することにより $\text{TiB}_2$ 相が優先的に析出したことがわかる。この $\text{TiB}_2$ 相は柱状もしくは板状の形状を有しており、そのサイズは、約 $0.5\sim 1\mu\text{m}\times$ 約 $5\mu\text{m}$ 程度である。

【0039】このような組織構造を持つ急冷凝固合金に対して結晶化熱処理を行なうと、アモルファス相から複数種類の強磁性相が析出・成長する。熱処理後の合金は、 $\text{TiB}_2$ 相以外に、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相、 $\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相または $\text{Fe}_3\text{B}$ 相、および $\alpha\text{-Fe}$ 相が混在した組織構造を有している。

【0040】こうして得た磁石合金で注目すべき点は、

$\text{TiB}_2$ 相の周囲近傍において相対的に小さな粒径（ $20\sim 40\text{nm}$ ）の結晶相が形成され、 $\text{TiB}_2$ 相から離れた領域において相対的に大きな粒径（ $50\sim 100\text{nm}$ ）の結晶相が形成されることにある。そして、このような組織を持つことにより、保磁力および残留磁束密度が向上し、また、減磁曲線の角形性が優れたものとなる。

【0041】次に、図2（a）～（c）を参照する。図2（a）は、アモルファス相中に $\text{Ti}$ 基ホウ化物相が形成されている状態を示す模式的断面図である。図2

（b）は、図示されている領域の $\text{Ti}$ 濃度および $\text{B}$ 濃度の分布を示しており、図2（c）は、同領域の $\text{Nd}$ 濃度および $\text{Fe}$ 濃度の分布を示している。各元素の濃度分布は、Energy Dispersive X-ray Spectroscopyによって得られた実測値に基づいてグラフ化されている。

【0042】図2（b）および図2（c）からわかるように、 $\text{Ti}$ 基ホウ化物相が形成されている領域では、 $\text{Ti}$ および $\text{B}$ の濃度が高く、 $\text{Nd}$ および $\text{Fe}$ の濃度が低い。また、 $\text{B}$ 濃度は $\text{Ti}$ 基ホウ化物相の周囲近傍領域で低く、 $\text{Ti}$ 基ホウ化物相から離れるにつれて増大している。一方、 $\text{Ti}$ 濃度は、 $\text{Ti}$ 基ホウ化物相の近傍で高く、 $\text{Ti}$ 基ホウ化物相から離れるにつれて低下している。

【0043】以上のことから、次のことが成立すると考えられる。

【0044】本発明の合金組成範囲のように、合金溶湯中に過剰なホウ素（ $\text{B}$ ）が存在している場合、適切な量の $\text{Ti}$ が添加され、また、急冷速度が適切に制御されると、急冷過程で $\text{TiB}_2$ などの $\text{Ti}$ 基ホウ化物相がアモルファス相中に分散した急冷凝固合金が得られる。このようにして $\text{TiB}_2$ などの $\text{Ti}$ 基ホウ化物相が急冷合金中に生成されると、その周囲近傍領域では、 $\text{Ti}$ 基ホウ化物相形成のために $\text{B}$ が消費され、 $\text{B}$ 濃度の低下が生じる。 $\text{Nd}$ や $\text{Fe}$ が $\text{Ti}$ 基ホウ化物相に固溶しないと仮定すると、 $\text{Ti}$ 基ホウ化物相の周囲近傍領域では、 $\text{Nd}$ および $\text{Fe}$ が豊富で、しかも $\text{B}$ の不足した状態になりやすい。このような状態では、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ が成長しやすくなる。その結果、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の析出・成長温度が低下し、結晶化熱処理に際しては $\alpha\text{-Fe}$ 相の析出・成長が生じる前に、充分な量の $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相を生成することが可能になる。すなわち、 $\text{Ti}$ を鉄基希土類合金に添加することによって $\text{Ti}$ 基ホウ化物相をアモルファス中に生成すると、 $\alpha\text{-Fe}$ 相の析出を抑制しつつ、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相を優先的に析出・成長させることが可能になる。

【0045】実験によると、結晶化熱処理工程の初期段階（温度の比較的低い段階）において、 $\text{Ti}$ 基ホウ化物相の近傍で $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相が多く析出し、その後、熱処理温度の上昇にともなって、 $\text{Ti}$ 基ホウ化物相から離れた領域（ $\text{B}$ リッチ領域）に強磁性の鉄基ホウ化物相が

生成される。そして、熱処理温度が更に上昇してゆくと、Ti基ホウ化物相から離れた領域に $\alpha$ -Fe相が成長する。

【0046】磁気特性を評価する実験によると、Ti濃度の増加に伴って保磁力 $H_c$ は単調に増加するが、残留磁束密度 $B_r$ は適当なTi濃度で極大化した後、所定の濃度以上のTiが添加されると却って低下する傾向がある。このように、Ti濃度の増加に伴って保磁力 $H_c$ が増加してゆく主な理由は、Ti濃度の増加に従って、急冷合金中に析出するTi基ホウ化物相の数や大きさが増加し、 $Nd_2Fe_{14}B$ 相の生成量が増加するためと考えられる。

【0047】なお、Tiを添加しなかった場合は、 $Nd_2Fe_{14}B$ 相の析出に先だって $\alpha$ -Fe相が析出し、成長しやすい。その結果、結晶化熱処理工程が完了した段階で $\alpha$ -Fe相は粗大化しており、磁石特性が劣化する。

【0048】以下、本発明の鉄基希土類合金磁石をより詳細に説明する。

【0049】本発明の鉄基希土類合金磁石は、好適には、その組成式が $(Fe_{1-x}T_x)_{100-x-y-z}Q_xR_yM_z$ で表現される。ここで、TはCoおよびNiからなる群から選択された1種以上の元素、QはB（ホウ素）およびC（炭素）からなる群から選択された1種以上の元素、RはLaおよびCeを含まない1種以上の希土類金属元素、MはTiである。

【0050】組成比率を規定するx、y、z、およびmは、それぞれ、 $10 < x \leq 20$ 原子%、 $6 \leq y < 10$ 原子%、 $0.1 \leq z \leq 12$ 原子%、および $0 \leq m \leq 0.5$ の関係を満足することが好ましい。

【0051】このように本発明の鉄基希土類合金磁石は、Tiを添加した希土類-鉄-硼素（または炭素）系合金から構成されており、希土類元素の組成比率が全体の10原子%未満であるにもかかわらず、Tiの添加によって磁化（残留磁束密度）が同等のレベルを維持するか、または増加し、減磁曲線の角形性が向上するという予想外の効果が発揮される。

【0052】本発明の鉄基希土類合金磁石では、軟磁性相（ $\alpha$ -Feや鉄基ホウ化物などの強磁性相）の平均結晶粒径が1nm以上50nm以下の範囲にあるため、各構成粒子が交換相互作用によって結合する結果、硬磁性の $R_2Fe_{14}B$ 型化合物相以外に $\alpha$ -Fe相や鉄基ホウ化物相のような軟磁性相が存在していても、合金全体としては優れた減磁曲線の角形性を示すことが可能になる。

【0053】また、本発明では、 $R_2Fe_{14}B$ 型化合物相の飽和磁化と同等、または、それよりも高い飽和磁化を有する鉄基ホウ化物相や $\alpha$ -Fe相を生成することができる。生成される鉄基ホウ化物相は、例えば、 $Fe_2B$ （飽和磁化1.5T）や $Fe_{23}B_6$ （飽和磁化1.6

T）である。ここで、 $R_2Fe_{14}B$ の飽和磁化は約1.6Tであり、 $\alpha$ -Fe相の飽和磁化は2.1Tである。

【0054】通常、Bの組成比率xが10原子%を超え、しかも希土類元素Rの組成比率yが6原子%以上8原子%以下の範囲にある場合、 $R_2Fe_{14}B$ が生成されるが、このような組成範囲にある原料合金を用いる場合であっても、本発明のようにTiを添加することによって、 $R_2Fe_{14}B$ の代わりに $Fe_{23}B_6$ や $\alpha$ -Fe相を生成することができる。これらの鉄基ホウ化物相は磁化向上に寄与する。

【0055】本発明者の実験によれば、Tiを添加した場合だけ、V、Cr、Mn、Nb、Moなどの他の種類の金属を添加した場合と異なり、磁化の低下が生じず、むしろ磁化が向上することがわかった。また、Tiを添加した場合には、前述の他の添加元素と比べ、減磁曲線の角形性が特に良好なものとなった。これらのことから、Ti基ホウ化物相の形成が、磁化の低いホウ化物相の生成を抑制する上で重要な働きをしていると考えられる。

【0056】また、Tiを添加した場合は、 $\alpha$ -Fe相が析出する温度よりも高い温度領域において各構成相の粒成長が抑制され、優れた硬磁気特性が発揮される。そして、 $R_2Fe_{14}B$ 相や $\alpha$ -Fe相以外の強磁性相を生成し、それによって、合金内に3種類以上の強磁性相を含む組織を形成することが可能になる。これに対し、Nb、V、Crなどの金属元素を添加した場合は、 $\alpha$ -Fe相が析出するような比較的高い温度領域で $\alpha$ -Fe相の粒成長が著しく進行し、 $\alpha$ -Fe相の磁化方向が硬磁性相との交換結合によって有効に拘束されなくなる結果、減磁曲線の角形性が大きく低下する。

【0057】なお、Nb、Mo、Wを添加した場合、 $\alpha$ -Fe相が析出しない比較的低い温度領域で熱処理を行えば、減磁曲線の角形性に優れた良好な硬磁気特性を得ることが可能であるが、このような温度で熱処理を行った合金では、 $R_2Fe_{14}B$ 型微細結晶相が非磁性のアモルファス相中に分散して存在していると推定され、ナノコンポジット磁石の構成は形成されていない。また、更に高い温度で熱処理を行なうと、アモルファス相中から $\alpha$ -Fe相が析出する。この $\alpha$ -Fe相は、Mを添加した場合と異なり、析出後、急激に成長し、粗大化する。このため、 $\alpha$ -Fe相の磁化方向が硬磁性相との交換結合によって有効に拘束されなくなり、減磁曲線の角形性が大きく劣化してしまうことになる。

【0058】一方、VやCrを添加した場合は、これらの添加金属がFeに固溶し、反強磁性的に結合するため、磁化が大きく低下してしまう。また、VやCrを添加した場合、熱処理に伴う粒成長が充分に抑制されず、減磁曲線の角形性が劣化する。

【0059】このようにTiを添加した場合のみ、 $\alpha$ -Fe相の粗大化を適切に抑制し、強磁性の鉄基ホウ化物



相を形成することが可能になる。更に、Tiは、液体急冷時にFe初晶(後に $\alpha$ -Fe相に変態する $\gamma$ -Fe)の晶出を遅らせ、過冷却液体の生成を容易にする元素としてホウ素や炭素とともに重要な働きをするため、合金溶湯を急冷する際の冷却速度を $10^3$ °C/秒 $\sim$  $10^4$ °C/秒程度の比較的低い値にしても、 $\alpha$ -Fe相を析出させることなく、 $R_2Fe_{1-x}B$ 型結晶相とアモルファス相とが混在する急冷合金を作製することが可能になる。このことは、種々の液体急冷法の中から、特に量産に適したストリップキャスト法の採用を可能にするため、低コスト化にとって重要である。

【0060】合金溶湯を急冷して原料合金を得る方法として、ノズルオリフィスによる溶湯の流量制御を行わずに溶湯をタンディッシュから直接に冷却ロール上に注ぐストリップキャスト法は生産性が高く、製造コストの低い方法である。 $R$ -Fe-B系希土類合金の溶湯をストリップキャスト法によっても達成可能な冷却速度範囲でアモルファス化するには、通常、B(ホウ素)を10原子%以上添加する必要がある。このようにBを多く添加した場合は、急冷合金に対して結晶化熱処理を行った後も、B濃度の高い非磁性のアモルファス相が金属組織中に残存し、均質な微細結晶組織が得られない。その結果、強磁性相の体積比率が低下し、磁化の低下を招来する。しかしながら、本発明のようにTiを添加すると、上述した現象が観察されるため、予想外に磁化が向上する。

【0061】[組成の限定理由] Qは、その全量がB(ホウ素)から構成されるか、または、BおよびC(炭素)の組み合わせもしくはC単独から構成される。Qの組成比率xが10原子%以下になると、急冷時の冷却速度が $10^3$ °C/秒 $\sim$  $10^4$ °C/秒程度と比較的低い場合、粗大な結晶粒が析出するため、その後に熱処理を施しても480kA/m未満の $H_c$ しか得られない。また、液体急冷法の中でも工程費用が比較的安いストリップ・キャスト法を採用できなくなり、永久磁石の価格が上昇してしまうことになる。また、Qの組成比率xが20原子%を超えると、結晶化熱処理後も残存するアモルファス相の体積比率が増し、同時に、構成相中で最も高い飽和磁化を有する $\alpha$ -Fe相の存在比率が減少するため、残留磁束密度 $B_r$ が低下してしまう。以上のことから、Qの組成比率は10原子%を超え、20原子%以下の範囲に設定することが好ましい。

【0062】Rは、LaおよびCeを実質的に含まない希土類元素である。LaまたはCeが存在すると、保磁力および角形性が劣化する。ただし、微量のLaやCe(0.5原子%以下)が不可避的に混入する不純物として存在する場合は問題ない。より具体的には、Rは、PrまたはNdを必須元素として含むことが好ましく、その必須元素の一部をDyおよび/またはTbで置換してもよい。Rの組成比率yが全体の6原子%未満になる

と、保磁力の発現に必要な $R_2Fe_{1-x}B$ 型結晶構造を有する化合物相が十分に析出せず、480kA/m以上の保磁力 $H_c$ を得ることができなくなる。また、Rの組成比率yが10原子%以上になると、強磁性を有する鉄基ホウ化物相や $\alpha$ -Fe相の存在量が低下し、これらが残留磁束密度 $B_r$ の向上に寄与しなくなる結果、0.7T以上の $B_r$ を得ることができなくなる。また、Ti添加の効果を得るためには、希土類元素Rの組成比率yは6原子%以上10原子%未満の範囲に調節することが好ましい。より好ましいRの範囲は6.5原子%以上9.5原子%以下であり、更に好ましいRの範囲は7.5原子%以上9.1原子%以下である。

【0063】MはTiである。Tiは、Ti基ホウ化物相の生成に必須の元素であり、前述した作用効果を奏し、それによって保磁力 $H_c$ および残留磁束密度 $B_r$ の向上、および減磁曲線の角形性の改善に寄与し、最大エネルギー積(BH) $_{max}$ を向上させる。

【0064】Tiの組成比率zが全体の0.1原子%未満になると、Ti基ホウ化物相が生成されず、本発明の効果が十分に発現しない。一方、Tiの組成比率zが全体の12原子%を超えると、結晶化熱処理後も残存するアモルファス相の体積比率が増すため、残留磁束密度 $B_r$ の低下を招来する。以上のことから、組成比率zは0.1原子%以上12原子%以下の範囲とすることが好ましい。更に好ましいTi濃度の範囲の下限は3原子%であり、更に好ましいTi濃度の範囲の上限は8.0原子%である。また、Qの組成比率xが高いほど、Qを過剰に含むアモルファス相が形成されやすいので、Ti濃度を高くすることが好ましい。具体的には、 $z/x \geq 0.1$ を満足させるように組成比率を調節することが好ましく、 $z/x \geq 0.2$ を満足させることがより好ましい。

【0065】Feは、上述の元素の含有残余を占めるが、Feの一部をCoおよびNiの一種または二種の遷移金属元素(T)で置換しても所望の硬磁気特性を得ることができる。Feに対するTの置換量が50%を超えると、0.7T以上の高い残留磁束密度 $B_r$ が得られない。このため、置換量は0%以上50%以下の範囲に限定することが好ましい。なお、Feの一部をCoで置換することによって、保磁力 $H_c$ が向上するとともに、 $R_2Fe_{1-x}B$ 相のキュリー温度が上昇するため、耐熱性が向上する。CoによるFe置換量の好ましい範囲は0.5%以上40%以下である。

【0066】次に、図面を参照しながら、本発明の好ましい実施形態を説明する。

【0067】本実施形態では、例えば、図3に示す急冷装置を用いて原料合金を製造する。酸化しやすい希土類元素RやFeを含む原料合金の酸化を防ぐため、不活性ガス雰囲気中で合金製造工程を実行する。不活性ガスとしては、ヘリウムまたはアルゴン等の希ガスや窒素を用

いることができる。なお、窒素は希土類元素Rと比較的に反応しやすいため、ヘリウムまたはアルゴンなどの希ガスを用いることが好ましい。

【0068】[液体超急冷装置] 図3の装置は、真空または不活性ガス雰囲気を保持し、その圧力を調整することが可能な原料合金の溶解室1および急冷室2を備えている。図3(a)は全体構成図であり、図3(b)は、一部の拡大図である。

【0069】図3(a)に示されるように、溶解室1は、所望の磁石合金組成になるように配合された原料20を高温にて溶解する溶解炉3と、底部に出湯ノズル5を有する貯湯容器4と、大気の進入を抑制しつつ配合原料を溶解炉3内に供給するための配合原料供給装置8とを備えている。貯湯容器4は原料合金の溶湯21を貯え、その出湯温度を所定のレベルに維持できる加熱装置(不図示)を有している。

【0070】急冷室2は、出湯ノズル5から出た溶湯21を急冷凝固するための回転冷却ロール7を備えている。

【0071】この装置においては、溶解室1および急冷室2内の雰囲気およびその圧力が所定の範囲に制御される。そのために、雰囲気ガス供給口1b、2b、および8bとガス排気口1a、2a、および8aとが装置の適切な箇所に設けられている。特にガス排気口2aは、急冷室2内の絶対圧を真空 $\sim 50\text{ kPa}$ の範囲内に制御するため、ポンプに接続されている。

【0072】溶解炉3は傾動可能であり、ロート6を介して溶湯21を貯湯容器4内に適宜注ぎ込む。溶湯21は貯湯容器4内において不図示の加熱装置によって加熱される。

【0073】貯湯容器4の出湯ノズル5は、溶解室1と急冷室2との隔壁に配置され、貯湯容器4内の溶湯21を下方に位置する冷却ロール7の表面に流下させる。出湯ノズル5のオリフィス径は、例えば $0.5\sim 2.0\text{ mm}$ である。溶湯21の粘性が大きい場合、溶湯21は出湯ノズル5内を流れにくくなるが、本実施形態では急冷室2を溶解室1よりも低い圧力状態に保持するため、溶解室1と急冷室2との間に圧力差が形成され、溶湯21の出湯がスムーズに実行される。

【0074】冷却ロール7は、Cu、Fe、またはCuやFeを含む合金から形成することが好ましい。CuやFe以外の材料で冷却ロールを作製すると、急冷合金の冷却ロールに対する剥離性が悪くなるため、急冷合金がロールに巻き付くおそれがあり好ましくない。冷却ロール7の直径は例えば $300\sim 500\text{ mm}$ である。冷却ロール7内に設けた水冷装置の水冷能力は、単位時間あたりの凝固潜熱と出湯量とに応じて算出し、調節される。

【0075】図3に示す装置によれば、例えば合計 $10\text{ kg}$ の原料合金を $10\sim 20$ 分間で急冷凝固させることができる。こうして形成した急冷合金は、例えば、厚

さ： $10\sim 300\text{ }\mu\text{m}$ 、幅： $2\text{ mm}\sim 3\text{ mm}$ の合金薄帯(合金リボン)22となる。

【0076】[液体急冷法] まず、前述の組成式で表現される原料合金の溶湯21を作製し、図3の溶解室1の貯湯容器4に貯える。次に、この溶湯21は出湯ノズル5から減圧Ar雰囲気中の水冷ロール7上に出湯され、水冷ロール7との接触によって急冷され、凝固する。急冷凝固方法としては、冷却速度を高精度に制御できる方法を用いる必要がある。

【0077】本実施形態の場合、溶湯21の冷却凝固に際して、冷却速度を $1\times 10^2\sim 1\times 10^4\text{ }^\circ\text{C}/\text{秒}$ とすることが好ましく、 $5\times 10^3\sim 1\times 10^6\text{ }^\circ\text{C}/\text{秒}$ とすることが更に好ましい。

【0078】合金の溶湯21が冷却ロール7によって冷却される時間は、回転する冷却ロール7の外周表面に合金が接触してから離れるまでの時間に相当し、その間に、合金の温度は低下し、凝固する。その後、凝固した合金は冷却ロール7から離れ、不活性雰囲気中を飛行する。合金は薄帯状で飛行している間に雰囲気ガスに熱を奪われる結果、その温度は更に低下する。

【0079】本実施形態では、ロール表面速度を $4\text{ m}/\text{秒}$ 以上 $50\text{ m}/\text{秒}$ 以下の範囲内に調節することによって、Ti基ホウ化物相を含み、それ以外の部分は略アモルファス状態にある急冷合金を作製している。ロール表面周速度が $4\text{ m}/\text{秒}$ 未満では、結晶相が発生・成長するため、目的とする鉄基希土類合金磁石特性が得られなくなるので好ましくない。一方、ロール表面周速度が $50\text{ m}/\text{秒}$ を超えると、急冷合金全体がアモルファス相となるため、後の結晶化熱処理工程を行なう場合、結晶化プロセスが急激に進行し、組織の制御が困難になるため好ましくない。好ましいロール急冷速度の範囲は $5\text{ m}/\text{秒}$ 以上 $30\text{ m}/\text{秒}$ 以下であり、より好ましいロール急冷速度の範囲は $7\text{ m}/\text{秒}$ 以上 $20\text{ m}/\text{秒}$ 以下である。

【0080】なお、本発明で用いる合金溶湯の急冷法は、上述の片ロール法に限定されず、双ロール法、ガスアトマイズ法、ストリップキャスト法、更には、ロール法とガスアトマイズ法とを組み合わせた冷却法などであってもよい。

【0081】上記急冷法の中でも、ストリップキャスト法の冷却速度は比較的低く、 $10^2\sim 10^4\text{ }^\circ\text{C}/\text{秒}$ である。本実施形態では、適切な量のTiを合金に添加することにより、ストリップキャスト法による場合でもFe初晶を含まない凝固組織が大半を占める急冷合金を形成することができる。ストリップキャスト法は、工程費用が他の液体急冷法の半分程度以下であるため、片ロール法に比べて大量の急冷合金を作製する場合に有効であり、量産化に適した技術である。原料合金に対してTiを添加しない場合や、Tiの代わりにCr、V、Mn、Mo、Ta、および/またはWを添加した場合には、ストリップキャスト法を用いて急冷合金を形成しても、F

e初晶を多く含む金属組織が生成するため、所望の金属組織を形成することができない。

【0082】〔熱処理〕本実施形態では、熱処理をアルゴン雰囲気中で実行する。好ましくは、昇温速度を5℃/秒～20℃/秒として、550℃以上850℃以下の温度で30秒以上20分以下の時間保持した後、室温まで冷却する。この熱処理によって、アモルファス相中に準安定相の微細結晶が析出・成長し、ナノコンポジット組織構造が形成される。本発明によれば、Ti基ホウ化物相の働きにより、 $\alpha$ -Fe相よりも先にNd<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>、B型結晶相が成長し、 $\alpha$ -Fe相の粗大化が防止されるとともに、磁化の高い鉄基ホウ化物相が生成されるため、磁石特性が向上する。

【0083】なお、熱処理温度が550℃を下回ると、R<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>、B型結晶相が析出しないため、保磁力が発現しない。また、熱処理温度が850℃を超えると、各構成相の粒成長が著しく、残留磁束密度B<sub>r</sub>が低下し、減磁曲線の角形性が劣化する。このため、熱処理温度は550℃以上850℃以下が好ましいが、より好ましい熱処理温度の範囲は570℃以上820℃以下である。

【0084】熱処理雰囲気は、合金の酸化を防止するため、50kPa以下のArガスやN<sub>2</sub>ガスなどの不活性ガスが好ましい。0.1kPa以下の真空中で熱処理を行っても良い。

【0085】熱処理前の急冷合金中には、Ti基ホウ化物相およびアモルファス相以外に、Fe<sub>2</sub>B相、Fe<sub>23</sub>B<sub>6</sub>相、R<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>、B相、およびR<sub>2</sub>Fe<sub>23</sub>B<sub>6</sub>相等の準安定相が僅かに含まれていても良い。その場合、熱処理によって、R<sub>2</sub>Fe<sub>23</sub>B<sub>6</sub>相は消失し、R<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>、B相の飽和磁化と同等、または、それよりも高い飽和磁化を示す鉄基ホウ化物相（例えばFe<sub>23</sub>B<sub>6</sub>）や $\alpha$ -Fe相を結晶成長させることができる。

【0086】最終的には、軟磁性相の平均結晶粒径が1nm以上50nm以下の組織（ナノコンポジット構造）が得られる。なお、磁気特性向上の観点から、軟磁性相\*

\*の平均結晶粒径は5nm以上50nm以下の範囲にあることが好ましい。本発明の場合、 $\alpha$ -Fe相や鉄基ホウ化物相のような軟磁性相が存在していても、軟磁性相と硬磁性相とが交換相互作用によって磁氣的に結合するため、優れた磁気特性が発揮される。

【0087】なお、熱処理前に急冷合金の薄帯を粗く切断または粉碎しておいてもよい。

【0088】熱処理後、得られた鉄基希土類合金磁石を微粉碎し、磁石粉末（磁粉）を作製すれば、その磁粉から公知の工程によって種々のボンド磁石を製造することができる。ボンド磁石を作製する場合、ナノコンポジット磁粉はエポキシ樹脂やナイロン樹脂と混合され、所望の形状に成形される。このとき、ナノコンポジット磁粉に他の種類の磁粉、例えばSm-Fe-N系磁粉やハードフェライト磁粉を混合してもよい。

【0089】上述のボンド磁石を用いてモータやアクチュエータなどの各種の回転機を製造することができる。

【0090】本発明のナノコンポジット磁末を射出成形ボンド磁石用に用いる場合は、粒度が150μm以下になるように粉碎することが好ましく、より好ましい粉末の平均粒径は1μm以上100μm以下である。また、圧縮成形ボンド磁石用に用いる場合は、粒度が300μm以下になるように粉碎することが好ましく、より好ましい粉末の平均粒径は30μm以上250μm以下である。さらに好ましい範囲は50μm以上150μm以下である。

【0091】（実施例と比較例）まず、下記の表1に示す組成を有する試料（No. 1～No. 6）の各々について、純度99.5%以上のB、C、Fe、Co、Ti、およびNdの材料を用いて総量が30gグラムとなるように秤量し、石英るつば内に投入した。ここで、試料No. 1～No. 5は本発明の実施例に相当し、試料No. 6は比較例に相当する。

【0092】

【表1】

		組成(at%)				ローラ速度 M/s	熱処理温度 ℃
		Fe	B	R	M		
実施例	1	Fe68.5	15	Nd8.5	Ti8	20	680
	2	Fe72.5	15	Nd9.5	Ti3	15	740
	3	Fe70.0+Co2.5	15	Nd8.5	Ti4	20	680
	4	Fe71.5	B14+C1	Nd8.5	Ti5	12	700
	5	Fe66.5	15	Nd8.5	Ti10	25	720
比較例	6	Fe76.5	15	Nd8.5	—	30	760

【0093】表1において、例えば「M」と表示している欄の「Ti8」は、8原子%のTiを添加したことを示し、「—」の表示は、Tiを添加していないことを示している。

【0094】溶湯作製に用いた石英るつばは、底部に直

径0.8mmのオリフィスを有しているため、上記原料は石英るつば内で溶解された後、合金溶湯となってオリフィスから下方に滴下することになる。原料の溶解は、圧力が1.33kPaのアルゴン雰囲気下において高周波加熱法を用いて行った。本実施例では、溶湯温度を1

500℃に設定した。

【0095】合金溶湯の湯面を26.7kPaのArガスで加圧することによって、オリフィスの下方0.7mの位置にある銅製ロールの外周面に対して溶湯を噴出させた。ロールは、その外周面の温度が室温程度に維持されるように内部が冷却されながら高速で回転する。このため、オリフィスから滴下した合金溶湯はロール周面に接触して熱を奪われつつ、周速度方向に飛ばされることになる。合金溶湯はオリフィスを介して連続的にロール周面上に滴下されるため、急冷によって凝固した合金は薄帯状に長く伸びたりボン（幅：2～3mm、厚さ：20～50μm）の形態を持つことになる。

【0096】本実施例で採用する回転ロール法（単ロール法）の場合、冷却速度はロール周速度および単位時間当たりの溶湯流量によって規定される。この溶湯流量は、オリフィス径（断面積）と溶湯圧力とに依存する。本実施例では、オリフィスを直径0.8mm、溶湯圧力を26.7kPa、流下レートを約0.5～1kg\*

\* /分とした。

【0097】本実施例では、表1に示すように、ロール速度（ロール表面速度 $V_r$ ）を設定した。

【0098】このようにして行った液体急冷法によって作製された急冷合金の組織をCuK $\alpha$ の特性X線によって調べたところ、いずれの試料もアモルファス相が大半を占める合金であることを確認した。透過電子顕微鏡写真に基づいて確認したところ、急冷凝固合金中にはアモルファス相と結晶相（TiB $_2$ 相）とが混在した組織が形成されていた。

【0099】次に、No. 1～No. 8の急冷合金をArガス中で熱処理した。具体的には、表1の最右欄に示す熱処理温度で各急冷合金を6分間保持した後、室温まで冷却した。その後、振動型磁力計を用いて各試料の磁気特性を測定した。下記の表2は、この測定結果を示している。

【0100】

【表2】

		磁 気 特 性		
		$B_r$ (T)	$H_{cJ}$ (kA/m)	$(BH)_{max}$ (kJ/m $^3$ )
実 施 例	1	0.83	957	111
	2	0.76	839	86
	3	0.79	906	105
	4	0.82	826	104
	5	0.70	1073	78
比 較 例	6	0.63	197	28

【0101】表2からわかるように、実施例の磁気特性は、比較例の磁気特性に比較して極めて優れたものであった。

【0102】図4は、No. 1（実施例）およびNo. 6の試料（比較例）の減磁曲線を示している。図4に示されるグラフの縦軸は磁化を示し、横軸は減磁界Hの強度を示している。図4からわかるように、実施例の減磁曲線の角形性は比較例の角形性に比較して極めて良好である。比較例の場合、 $\alpha$ -Fe相の結晶粒径が大きいために角形性が劣化しているものと考えられる。図5および図6は、それぞれ、No. 1（実施例）およびNo. 6の試料（比較例）の熱処理前後におけるX線回折パターンを示している。

【0103】図5からわかるように、Tiを添加した実施例の場合、熱処理前（as-spun）における合金では結晶性を示す回折ピークはほとんど観察されないが、透過電子顕微鏡観察によれば、前述のようにTiB $_2$ が析出している。660℃で6分間の熱処理を行なった後には、Nd $_2$ Fe $_{14}$ B型結晶構造を持つ化合物相の生成を示す回折ピークが観察されている。このとき、 $\alpha$ -Fe相の回折ピークも観察されているが、その強度は

大きくない。熱処理温度が780℃の場合は、 $\alpha$ -Fe相の回折ピークの強度が相対的に増加しており、 $\alpha$ -Fe相の結晶化温度はNd $_2$ Fe $_{14}$ Bの結晶化温度よりも高いと推定される。

【0104】これに対し、Tiを添加していない場合、図6に示されるように、660℃で6分間の熱処理を行なった後、Nd $_2$ Fe $_{14}$ B型結晶構造を持つ化合物相の生成を示す回折ピークは観察されず、 $\alpha$ -Fe相の回折ピークが明確に観察された。このことは、Nd $_2$ Fe $_{14}$ B相の結晶化よりも先に $\alpha$ -Fe相が析出・成長していることを示している。熱処理温度が780℃の場合、 $\alpha$ -Fe相の回折ピークの強度が非常に強くなり、 $\alpha$ -Fe相の粗大化が生じている。

【0105】図7および図8は、試料No. 3の合金の透過電子顕微鏡写真である。図7（a）は、急冷凝固後における合金中のTiB $_2$ 相を示し、図7（b）は、600℃6分の熱処理後における合金中のTiB $_2$ 相を示している。図8（a）は、上記の熱処理後における合金中のTiB $_2$ 相の周囲近傍の結晶相を示し、図8（b）は、上記の熱処理後における合金中のTiB $_2$ 相から離れた領域の結晶相を示している。

【0106】図7および図8からわかるように、結晶化熱処理前から $TiB_2$ 相が存在し、結晶化熱処理後は、 $TiB_2$ 相の周囲近傍領域に粒径の比較的小さい結晶相が形成され、 $TiB_2$ 相から離れた領域に粒径の比較的に大きな結晶相が形成されている。

【0107】

【発明の効果】本発明によれば、急冷凝固合金中に $Ti$ 基ボウ化物相を生成することにより、必要な希土類元素の量を低減しながら、 $R_2Fe_{14}B$ 型化合物相の体積比をを増大させることによって保磁力を高め、しかも、磁化の高い強い強磁性相を形成することによって残留磁束密度を十分に向上させた鉄基希土類合金磁石が提供される。

【0108】また、本発明によれば、 $Ti$ を原料合金に添加することより、液体急冷法を用いて急冷合金を作製する際に、比較的に遅い冷却速度でも $\alpha-Fe$ 相の析出を抑制することができるため、液体急冷工程時の $\alpha-Fe$ 相の生成が抑制され、減磁曲線の角形性が良好なものとなる。また、ストリップキャスト法のように、比較的に冷却速度が遅く、量産化に適した液体急冷法を用いることが可能になるため、製造コストの低減に極めて有効である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による急冷凝固合金の組織を示しており、右側部分は、結晶化熱処理前（as-spun）における合金の組織構造を示し、左側部分は結晶化熱処理後の合金の組織構造を示している。

【図2】（a）は、アモルファス相中に $Ti$ 基ボウ化物相が形成されている状態を示す模式的断面図であり、

（b）は、図示されている領域の $Ti$ 濃度およびボウ素濃度の分布を模式的に示すグラフであり、（c）は、同領域の $Nd$ 濃度および $Fe$ 濃度の分布を模式的に示すグラフである。

\*【図3】（a）は、本発明による鉄基希土類合金磁石のための急冷合金を製造する方法に用いる装置の全体構成例を示す断面図であり、（b）は急冷凝固が行われる部分の拡大図である。

【図4】No. 1（実施例）およびNo. 6の試料（比較例）の減磁曲線を示すグラフである。

【図5】No. 1（実施例）の熱処理前後におけるX線回折パターンを示すグラフである。

【図6】No. 6の試料（比較例）の熱処理前後におけるX線回折パターンを示すグラフである。

【図7】本発明の実施例について、結晶化熱処理前後における $TiB_2$ 相を示す透過電子顕微鏡写真である。

（a）は急冷凝固後における合金中の $TiB_2$ 相を示し、（b）は600℃6分の熱処理後における合金中の $TiB_2$ 相を示している。

【図8】本発明の実施例について、結晶化熱処理後の合金組織を示す透過電子顕微鏡写真である。（a）は600℃6分の結晶化熱処理後における合金中の $TiB_2$ 相の周囲近傍の結晶相を示し、（b）は上記結晶化熱処理後における合金中の $TiB_2$ 相から離れた領域の結晶相を示している。

【符号の説明】

1b、2b、8b、および9b 雰囲気ガス供給口

1a、2a、8a、および9a ガス排気口

1 溶解室

2 急冷室

3 溶解炉

4 貯湯容器

5 出湯ノズル

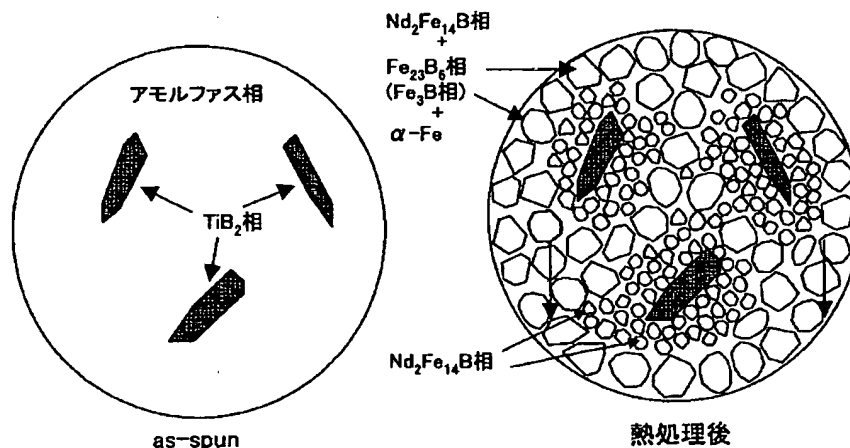
6 ロート

7 回転冷却ロール

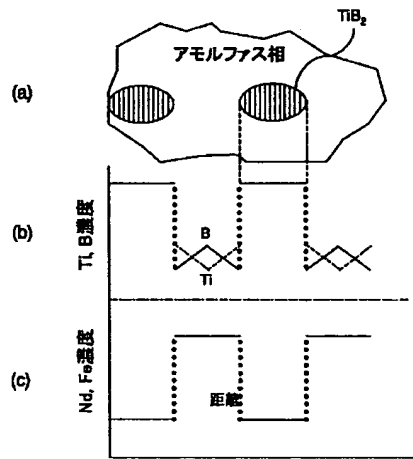
21 溶湯

\* 22 合金薄帯

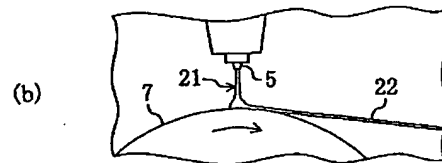
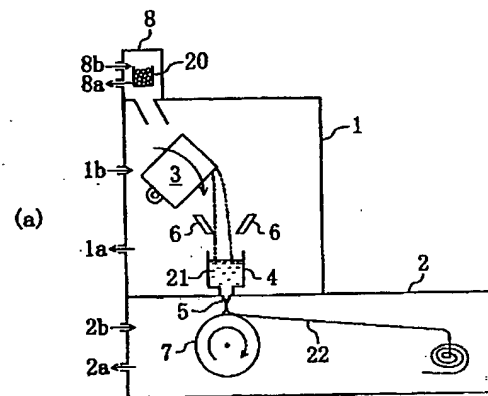
【図1】



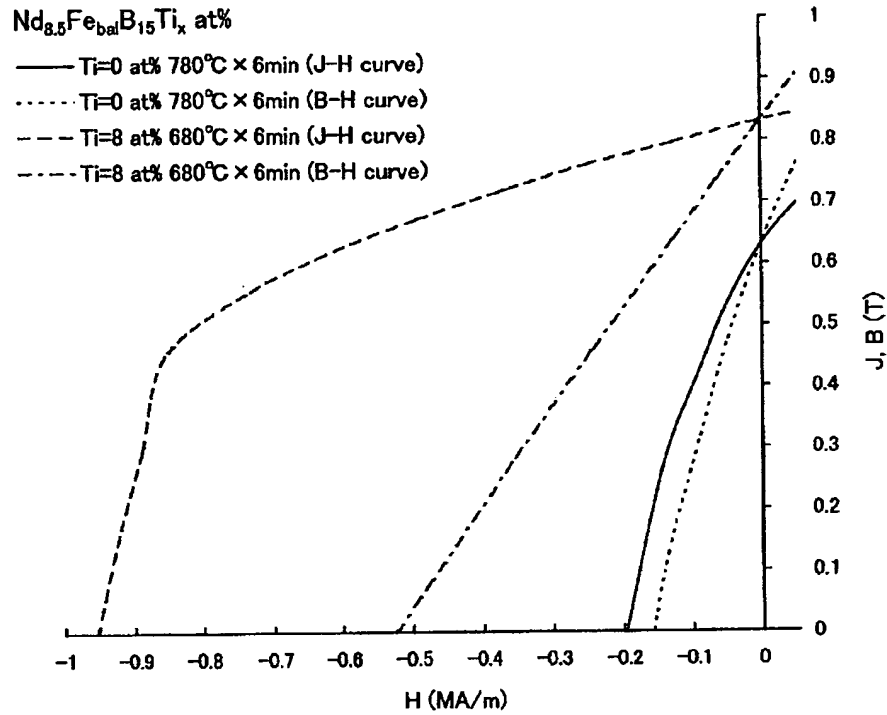
【図2】



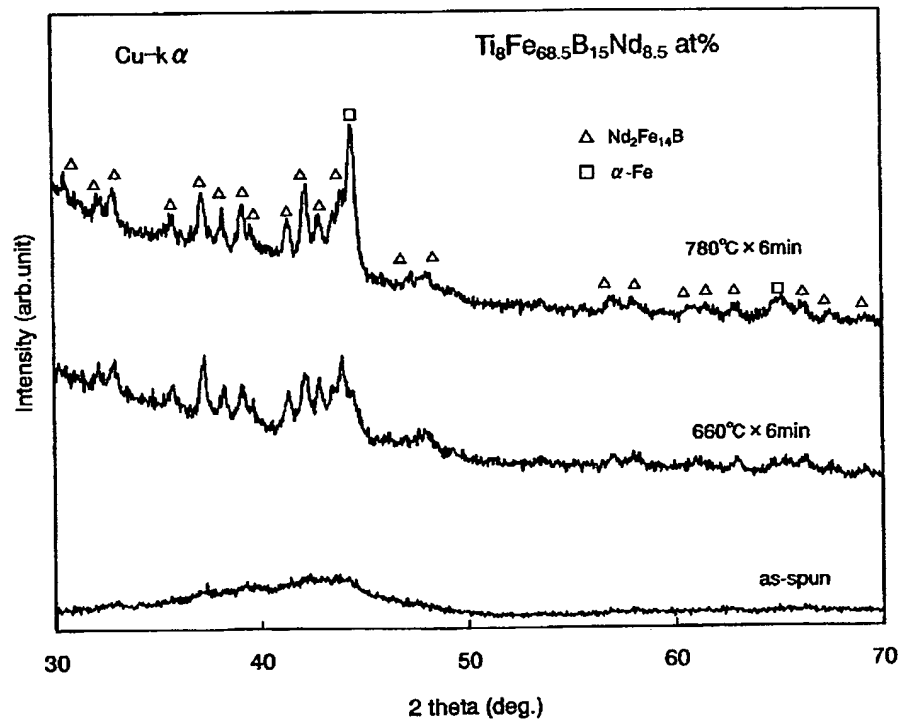
【図3】



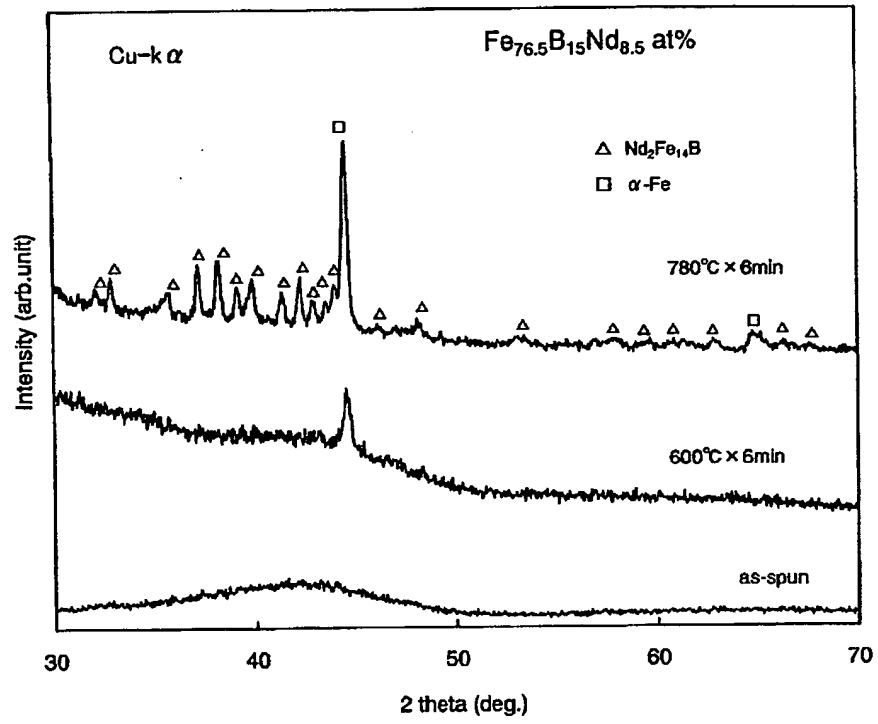
【図4】



【図5】



【図6】





【図7】

(a)

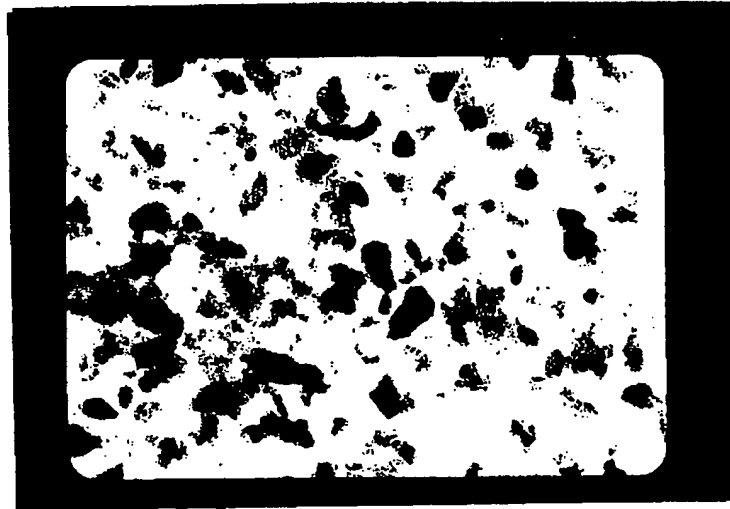


(b)



【図8】

(a)



(b)




---

 フロントページの続き
(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

C 2 2 C 38/00  
 45/02  
 H 0 1 F 1/06  
 1/08

識別記号

3 0 3

F I

C 2 2 C 45/02  
 H 0 1 F 1/08  
 1/04  
 1/06

ターマコード (参考)

A  
 A  
 H  
 A

F ターム(参考) 4E004 DB02 TA01 TA03  
4K017 AA04 BA06 BB06 BB12 BB13  
DA04 EA03 EK01  
4K018 AA27 BB07 BC01 BD01 KA46  
5E040 AA03 AA04 AA19 BB04 BB05  
BD00 CA01 HB07 HB11 NN01  
NN06 NN12 NN13

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] an empirical formula --  $100(\text{Fe}_1\text{-mTm})\text{-x-y-zQxRyMz}$  (one or more sorts of elements chosen from the group which T becomes from Co and nickel --) One or more sorts of elements chosen from the group which Q becomes from B and C, one or more sorts of rare earth metal elements with which R does not contain La and Ce, M is expressed by Ti. The presentation ratio x, and y, z and m, respectively The iron machine rare earth alloy magnet which satisfies  $10 < x \leq 20$  atom %,  $y < 6 \leq 10$  atom %,  $0.1 \leq z \leq 12$  atom %, and  $0 \leq m \leq 0.5$ , and contains an  $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  mold compound phase, a ferromagnetic phase, and Ti radical boride phase.

[Claim 2] The average size of said ferromagnetic phase is an iron machine rare earth alloy magnet according to claim 1 which is within the limits of 1nm or more 100nm or less.

[Claim 3] Said ferromagnetic phase is an iron machine rare earth alloy magnet containing an iron machine boride phase and an  $\alpha\text{-Fe}$  phase according to claim 1 or 2.

[Claim 4] Said iron machine boride phase is an iron machine rare earth alloy magnet according to claim 3 characterized by including  $\text{Fe}_3\text{B}$  and/or  $\text{Fe}_{23}\text{B}_6$ .

[Claim 5] An iron machine rare earth alloy magnet given in either of claims 1-4 with which the presentation ratio x and z are satisfied of  $13 \leq x \leq 20$  atom % and  $3.0 \leq z \leq 12$  atom %, respectively.

[Claim 6] An iron machine rare earth alloy magnet given in either of claims 1-5 characterized by said Ti radical boride phase containing  $\text{TiB}_2$ .

[Claim 7] An iron machine rare earth alloy magnet given in either of claims 1-6 with which the presentation ratio x and z are satisfied of  $z/x \geq 0.1$ .

[Claim 8] An iron machine rare earth alloy magnet given in either of claims 1-7 characterized by the presentation ratio y of said R being below 9.5 atom %.

[Claim 9] The iron machine rare earth alloy magnet according to claim 8 characterized by the presentation ratio  $y$  of said  $R$  being below 9.1 atom %.

[Claim 10] An iron machine rare earth alloy magnet given in either of claims 1-9 in which thickness has 10-micrometer or more thin band configuration of 300 micrometers or less.

[Claim 11] An iron machine rare earth alloy magnet given in either of claims 1-9 by which disintegration is carried out.

[Claim 12] The iron machine rare earth alloy magnet according to claim 11 whose mean particle diameter of a powder particle is 30 micrometers or more 250 micrometers or less.

[Claim 13] An iron machine rare earth alloy magnet given in either of claims 1-12 which have the hard magnetic property of coercive force  $H_cJ \geq 480 \text{ kA/m}$  and residual magnetic flux density  $B_r \geq 0.7 \text{ T}$  (tesla).

[Claim 14] The bond magnet which fabricated the magnet powder containing the powder of the iron machine rare earth alloy magnet indicated by claims 11 or 12 by resin.

[Claim 15] an empirical formula --  $100(\text{Fe}_1\text{-mTm})\text{-x-y-zQxRyMz}$  (one or more sorts of elements chosen from the group which  $T$  becomes from  $\text{Co}$  and nickel --) One or more sorts of elements chosen from the group which  $Q$  becomes from  $B$  and  $C$ , one or more sorts of rare earth metal elements with which  $R$  does not contain  $\text{La}$  and  $\text{Ce}$ , The process which produces the molten metal of the alloy with which  $M$  is expressed by  $Ti$  and the presentation ratio  $x$ , and  $y$ ,  $z$  and  $m$  are satisfied of  $10 < x \leq 20$  atom %,  $y < 6 \leq 10$  atom %,  $0.1 \leq z \leq 12$  atom %, and  $0 \leq m \leq 0.5$ , respectively, The quenching process which produces the quenching alloy with which  $Ti$  radical boride phase and an amorphous phase are intermingled at least by quenching the molten metal of said alloy, and said quenching alloy are crystallized. By it The manufacture approach of the iron machine rare earth alloy magnet which includes the process which forms the organization which contains an  $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  mold compound phase, a ferromagnetic phase, and  $Ti$  radical boride phase, and has the average size of said ferromagnetic phase within the limits of  $1 \text{ nm}$  or more  $100 \text{ nm}$  or less.

[Claim 16] The process which produces the alloy molten metal containing  $\text{Fe}$ ,  $Q$  (one or more sorts of elements chosen from the group which  $Q$  becomes from  $B$  and  $C$ ),  $R$  ( $R$  is rare earth elements), and  $Ti$ , The process which produces the coagulation alloy which cools said alloy molten metal and contains  $Ti$  radical boride phase and an amorphous phase, and by heating said coagulation alloy The manufacture approach of the iron machine rare earth alloy magnet which a compound phase crystal phase

with the R2Fe14B mold crystal structure is grown up, and includes after that the process which makes growth of an alpha-Fe phase crystal phase start.

[Claim 17] The manufacture approach of the iron machine rare earth alloy magnet according to claim 15 or 16 which cools the molten metal of said alloy using the strip cast method.

[Claim 18] The manufacture approach of the bond magnet which includes the process which prepares the magnet powder produced by the manufacture approach of a publication by either of claims 15-17, and the process which produces a bond magnet using said magnet powder.

[Claim 19] an empirical formula --  $100(\text{Fe}_{1-m}\text{Tm})_{-x-y-z}\text{QxRyMz}$  (one or more sorts of elements chosen from the group which T becomes from Co and nickel --) One or more sorts of elements chosen from the group which Q becomes from B and C, one or more sorts of rare earth metal elements with which R does not contain La and Ce, M is a quenching alloy for iron machine rare earth alloy magnets which it is expressed by Ti, and the presentation ratio x, and y, z and m satisfy  $10 < x \leq 20$  atom %,  $y < 6$  atom %,  $0.1 \leq z \leq 12$  atom %, and  $0 \leq m \leq 0.5$ , respectively, and contains Ti radical boride phase and an amorphous phase.

[Claim 20] The quenching alloy for iron machine rare-earth-alloy magnets which has the organization the compound phase crystal phase which is produced by cooling the alloy molten metal containing Fe, Q (one or more sorts of elements chosen from the group which Q becomes from B and C), R (R being rare earth elements), and Ti, and has the R2Fe14B mold crystal structure before growth initiation of an alpha-Fe phase crystal phase by heat treatment including Ti radical boride phase and an amorphous phase grows up to be.

[Claim 21] The iron machine rare earth alloy magnet produced by heating the quenching alloy for iron machine rare earth alloy magnets according to claim 20.

[Claim 22] The iron machine rare earth alloy magnet with which the R2Fe14B mold compound phase, the iron machine boride phase, the alpha-Fe phase, and Ti radical boride phase are intermingled in the same in-house.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the iron machine rare earth alloy magnet used suitable for various motors or an actuator, and its manufacture approach.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, in the device for household electric appliances, OA equipment, electronic autoparts, etc., much more high-performance-izing and small lightweight-ization are demanded. Therefore, about the permanent magnet used for these devices, it is required that making the engine-performance tare quantitative ratio as the whole magnetic circuit into max should be called for, for example, a residual magnetic flux density  $B_r$  should use the permanent magnet more than 0.5T (tesla). However, depending on the conventional comparatively cheap hard ferrite magnet, a residual magnetic flux density  $B_r$  cannot be carried out more than 0.5T.

[0003] As a permanent magnet which has current and the high residual magnetic flux density  $B_r$  beyond 0.5T, the Sm-Co system magnet produced by powder-metallurgy processing is known. Except a Sm-Co system magnet, the Nd-Fe-B system magnet produced by powder-metallurgy processing and the Nd-Fe-B system quenching magnet produced by the melt quenching method can demonstrate the high residual magnetic flux density  $B_r$ . The former Nd-Fe-B system magnet is indicated by JP, 59-46008, A, and the latter Nd-Fe-B system quenching magnet is indicated by JP, 60-9852, A.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] however, any of Sm and Co from which a Sm-Co system magnet serves as a raw material -- although -- since it is expensive, it has the fault that a magnet price is high.

[0005] In the case of a Nd-Fe-B system magnet, since it is included, using cheap Fe as a principal component (60 % of the weight - about 70% of the weight of the whole), compared with a Sm-Co system magnet, it is cheap, but there is a problem that the costs which the production process takes are high. One of the reasons nil why production process

costs are high is that a large-scale facility and a great process are needed for the separation purification and the reduction reaction of Nd for which a content occupies ten whole atoms % - 15 atom % extent. Moreover, when based on powder-metallurgy processing, the number of production processes surely increases.

[0006] On the other hand, since the Nd-Fe-B system quenching magnet manufactured by the melt quenching method is obtained at the comparatively easy process of a dissolution process → liquid cooling process → heat treatment process, it has the advantage that process costs are cheap compared with the Nd-Fe-B system magnet by powder-metallurgy processing. However, since it is necessary to mix with resin the magnet powder produced from the quenching alloy, and to form a bond magnet in order to obtain a bulk-like permanent magnet when based on a melt quenching method, the filling factor (rate of a volume ratio) of the magnet powder occupied to the fabricated bond magnet is at most about 80%. Moreover, the quenching alloy produced with the melt quenching method is isotropy magnetically.

[0007] From the above reason, it has the problem that the Nd-Fe-B system quenching magnet manufactured using the melt quenching method has low Br compared with the Nd-Fe-B system sintered magnet of the anisotropy manufactured with powder-metallurgy processing.

[0008] As the technique of improving the property of a Nd-Fe-B system quenching magnet, it is effective to add complexly at least a kind of element chosen from the group which consists of Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, and W, and a kind of element chosen from the group which consists of Ti, V, and Cr at least as indicated by JP, 1-7502, A. Although coercive force HcJ and corrosion resistance improve by addition of such an element, the effective method of improving a residual magnetic flux density Br is not learned besides improving the consistency of a bond magnet.

[0009] In the case of the Nd-Fe-B system magnet, the concentration of rare earth elements has a presentation low in comparison, i.e., the near presentation of Nd<sub>3.8</sub>Fe<sub>77.2</sub>B<sub>19</sub> (atomic %), and the magnet ingredient which makes a Fe<sub>3</sub>B mold compound the main phase is proposed (J. de Phys, such as R. Coehoorn, C 8 and 1998, 669-670 pages). By performing heat-of-crystallization processing to the amorphous alloy produced with the melt quenching method, this permanent magnet ingredient has the metastable structure formed from the fine crystal aggregate with which the Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B phase which is Fe<sub>3</sub>B phase and hard magnetism which are soft magnetism is intermingled, and is called the "nano composite magnet." Although having the high residual magnetic flux density Br beyond 1T is reported about such a nano composite magnet, the coercive force HcJ is



comparatively as low as 160 kA/m - 240 kA/m. Therefore, use of this permanent magnet ingredient is restricted to the application from which the magnetic operating point becomes one or more.

[0010] Moreover, various metallic elements are added into the raw material alloy of a nano composite magnet. although the attempt which raises magnetic properties is made (JP, 3-261104, A --) The patent No. 2727505 official report, the patent No. 2727506 official report, The international public presentation official report WO 003/03403 of international application, wcChan, and et.al. "THE EFFECTS OF REFRACTORY METALS ON THE MAGNETIC PROPERTIES OF  $\alpha$ -Fe/R<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B-TYPE NANOCOMPOSITES", IEEE, Trans. Magn. No. 5, INTERMAG. 99, Kyongiu, Korea pp. 3265-3267, 1999, Sufficient "characteristic value per cost" is not necessarily acquired.

[0011] This invention is made in view of the above-mentioned situation, and the place made into the purpose is to offer the manufacture approach of a permanent magnet that an iron machine alloy magnet with the outstanding magnetic properties with which are satisfied of residual magnetic flux density  $B_r \geq 0.7T$  can be manufactured cheaply, maintaining high coercive force (for example,  $H_cJ \geq 480$  kA/m).

[0012]

[Means for Solving the Problem] the iron machine rare earth alloy magnet by this invention -- an empirical formula --  $100(Fe_{1-m}T_m)-x-y-zQ_xR_yM_z$  (one or more sorts of elements chosen from the group which T becomes from Co and nickel --) One or more sorts of elements chosen from the group which Q becomes from B and C, one or more sorts of rare earth metal elements with which R does not contain La and Ce, M is expressed by Ti, and the presentation ratio x, and y, z and m satisfy  $10 < x \leq 20$  atom %,  $y < 6 \leq 10$  atom %,  $0.1 \leq z \leq 12$  atom %, and  $0 \leq m \leq 0.5$ , respectively, and it contains an R<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B mold compound phase, a ferromagnetic phase, and Ti radical boride phase.

[0013] As for the average size of said ferromagnetic phase, it is desirable that it is within the limits of 1nm or more 100nm or less.

[0014] In a desirable operation gestalt, said ferromagnetic phase contains an iron machine boride phase and an  $\alpha$ -Fe phase.

[0015] In the desirable operation gestalt, said iron machine boride phase contains Fe<sub>3</sub>B and/or Fe<sub>23</sub>B<sub>6</sub>.

[0016] As for the presentation ratio x and z, it is desirable respectively to satisfy  $13 \leq x \leq 20$  atom % and  $3.0 \leq z \leq 12$  atom %.

[0017] With the desirable operation gestalt, said Ti radical boride phase contains TiB<sub>2</sub>.

[0018] It is desirable that the presentation ratio x and z satisfy

$z/x \geq 0.1$ .

[0019] As for the presentation ratio  $y$  of said  $R$ , it is desirable that it is below 9.5 atom %.

[0020] The presentation ratio  $y$  of said  $R$  may be below 9.1 atom %.

[0021] In a certain desirable operation gestalt, as for said magnet, thickness has 10-micrometer or more thin band configuration of 300 micrometers or less.

[0022] Disintegration of said magnet is carried out in a certain desirable operation gestalt.

[0023] In a certain desirable operation gestalt, the mean particle diameter of a powder particle is 30 micrometers or more 250 micrometers or less.

[0024] In the desirable operation gestalt, it has coercive force  $H_c J \geq 480$  kA/m and the hard magnetic property of residual magnetic flux density  $B_r \geq 0.7$ T.

[0025] the bond magnet by this invention -- the above -- the magnet powder containing the powder of which iron machine rare earth alloy magnet is fabricated by resin.

[0026] The manufacture approach of the iron machine rare earth alloy magnet by this invention an empirical formula --  $100(\text{Fe}_1\text{-mTm})\text{-x-y-zQxRyMz}$  (one or more sorts of elements chosen from the group which  $T$  becomes from Co and nickel --) One or more sorts of elements chosen from the group which  $Q$  becomes from B and C, one or more sorts of rare earth metal elements with which  $R$  does not contain La and Ce, The process which produces the molten metal of the alloy with which  $M$  is expressed by Ti and the presentation ratio  $x$ , and  $y$ ,  $z$  and  $m$  are satisfied of  $10 < x \leq 20$  atom %,  $y < 6 \leq 10$  atom %,  $0.1 \leq z \leq 12$  atom %, and  $0 \leq m \leq 0.5$ , respectively, The quenching process which produces the quenching alloy with which Ti radical boride phase and an amorphous phase are intermingled at least by quenching the molten metal of said alloy, and said quenching alloy are crystallized. By it An  $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  mold compound phase, a ferromagnetic phase, and Ti radical boride phase are contained, and the process which forms the organization which has the average size of said ferromagnetic phase within the limits of 1nm or more 100nm or less is included.

[0027] The manufacture approach of the iron machine rare earth alloy magnet by this invention The process which produces the alloy molten metal containing Fe,  $Q$  (one or more sorts of elements chosen from the group which  $Q$  becomes from B and C),  $R$  ( $R$  is rare earth elements), and Ti, The process which produces the coagulation alloy which cools said alloy molten metal and contains Ti radical boride phase and an amorphous

phase, and by heating said coagulation alloy A compound phase crystal phase with the R2Fe14B mold crystal structure is grown up, and the process which makes growth of an alpha-Fe phase crystal phase start after that is included.

[0028] It is desirable to cool said alloy molten metal using the strip cast method.

[0029] the manufacture approach of the bond magnet by this invention -- the above -- the process which prepares the magnet powder produced by which manufacture approach, and the process which produces a bond magnet using said magnet powder are included.

[0030] The quenching alloy for iron machine rare earth alloy magnets by this invention an empirical formula --  $100(\text{Fe}_{1-m}\text{Tm})_x\text{-y-zQxRyMz}$  (one or more sorts of elements chosen from the group which T becomes from Co and nickel --) One or more sorts of elements chosen from the group which Q becomes from B and C, one or more sorts of rare earth metal elements with which R does not contain La and Ce, M is expressed by Ti, and the presentation ratio x, and y, z and m satisfy  $10 < x \leq 20$  atom %,  $y < 6 \leq 10$  atom %,  $0.1 \leq z \leq 12$  atom %, and  $0 \leq m \leq 0.5$ , respectively, and it contains Ti radical boride phase and an amorphous phase.

[0031] The quenching alloy for iron machine rare earth alloy magnets by this invention Fe, Q (one or more sorts of elements chosen from the group which Q becomes from B and C), It is produced by cooling the alloy molten metal containing R (R being rare earth elements) and Ti. It has the organization the compound phase crystal phase which has the R2Fe14B mold crystal structure before growth initiation of an alpha-Fe phase crystal phase by heat treatment grows up to be including Ti radical boride phase and the amorphous phase.

[0032] The iron machine rare earth alloy magnet by this invention is produced by heating the above-mentioned quenching alloy for iron machine rare earth alloy magnets.

[0033] The iron machine rare earth alloy magnet by this invention is characterized by intermingling the R2Fe14B mold compound phase, the iron machine boride phase, the alpha-Fe phase, and Ti radical boride phase in the same in-house.

[0034]

[Embodiment of the Invention] heating and crystallizing this coagulation alloy, after the iron machine rare earth alloy magnet of this invention produces the coagulation alloy which contains Ti radical boride phase and an amorphous phase by cooling the iron machine alloy molten metal containing Fe, Q (one or more sorts of elements chosen from the group which Q becomes from B and C), R (R being rare earth elements), and Ti -

- it is manufactured.

[0035] this invention person found out that detailed crystal grain deposited around Ti radical boride phase by heat-of-crystallization processing, and big crystal grain deposited relatively in the field distant from Ti radical boride phase by adding a suitable quantity of Ti to an iron machine rare earth alloy, and forming Ti and the compound phase (Ti radical boride phase) of boron into the amorphous phase of a rapid solidification alloy.

[0036] While controlling big and rough-ization of an alpha-Fe phase by using work of such a Ti radical boride phase, the high iron machine boride phase of magnetization can be grown up, and the property of a compound-die magnet can be raised by it.

[0037] First, the description section of this invention is explained to a detail, referring to drawing 1 . The left-hand side part of drawing 1 shows the organization of the rapid solidification alloy by this invention, and the right-hand side part shows the alloy organization after heat-of-crystallization processing. Although this drawing is created based on transparency mold microscope (TEM) observation, the magnitude of each configuration phase (crystal grain) is not necessarily equivalent to actual magnitude.

[0038] As shown in drawing 1 , the rapid solidification alloy by this invention has the structure which Ti radical boride phase (TiB<sub>2</sub> phase) distributed in the amorphous phase. It turns out that any crystal phases other than TiB<sub>2</sub> phase were not observed especially clearly in the amorphous phase, but TiB<sub>2</sub> phase deposited preferentially by quenching the molten metal of a raw material alloy. It has the configuration pillar-shaped [ this TiB<sub>2</sub> phase ] or tabular, and that size is about 5 micrometers of about 0.5-1 micrometerx abbreviation.

[0039] If heat-of-crystallization processing is performed to a rapid solidification alloy with such organization, two or more kinds of ferromagnetic phases will deposit and grow from an amorphous phase. The alloy after heat treatment has the organization in which the Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub> B phase, the Fe<sub>23</sub> B<sub>6</sub> phase or Fe<sub>3</sub> B phase, and the alpha-Fe phase were intermingled in addition to the TiB<sub>2</sub> phase.

[0040] In this way, the point which should be noted with the obtained magnet alloy is to form the crystal phase of a small particle size (20-40nm) relatively [ near the perimeter of TiB<sub>2</sub> phase ], and form the crystal phase of a big particle size (50-100nm) relatively in the field distant from TiB<sub>2</sub> phase. And it becomes that in which coercive force and a residual magnetic flux density improved, and the square shape nature of a demagnetization curve was excellent by having such an organization.

[0041] Next, drawing 2 (a) - (c) is referred to. Drawing 2 (a) is the typical sectional view showing the condition that Ti radical boride phase is formed into the amorphous phase. Drawing 2 (b) shows distribution of Ti concentration of the field currently illustrated, and B concentration, and drawing 2 (c) shows distribution of Nd concentration of this field, and Fe concentration. Concentration distribution of each element is graph-ized based on the actual measurement obtained by Energy Dispersive X-ray Spectroscopy.

[0042] In the field in which Ti radical boride phase is formed, the concentration of Ti and B is high and the concentration of Nd and Fe is low so that drawing 2 (b) and drawing 2 (c) may show. Moreover, B concentration is increasing as it is low in the field near the perimeter of Ti radical boride phase and separates from Ti radical boride phase. On the other hand, Ti concentration is falling as it is high and separates from Ti radical boride phase near the Ti radical boride phase.

[0043] It is thought from the above thing that the following thing is materialized.

[0044] If a suitable quantity of Ti is added and a quenching rate is appropriately controlled like the alloy presentation range of this invention when superfluous boron (B) exists in an alloy molten metal, the rapid solidification alloy which Ti radical boride phases, such as  $TiB_2$ , distributed in the amorphous phase in the quenching process will be obtained. Thus, if Ti radical boride phases, such as  $TiB_2$ , are generated in a quenching alloy, in the field near the perimeter, B will be consumed for Ti radical boride phase formation, and the fall of B concentration will arise. If it assumes that neither Nd nor Fe dissolves to Ti radical boride phase, in the field near the perimeter of Ti radical boride phase, Nd and Fe are abundant and, moreover, will tend be run short by B. In such a condition,  $Nd_2Fe_{14}B$  becomes easy to grow. Consequently, before deposit / growth temperature of  $Nd_2Fe_{14}B$  falls and a deposit and growth of an  $\alpha$ -Fe phase arise on the occasion of heat-of-crystallization processing, it becomes possible to generate sufficient quantity of  $Nd_2Fe_{14}B$  phase. That is, it becomes possible to deposit and grow up  $Nd_2Fe_{14}B$  phase preferentially, controlling the deposit of an  $\alpha$ -Fe phase, if Ti radical boride phase is generated the inside of amorphous by adding Ti to an iron machine rare earth alloy.

[0045] According to the experiment, in the initial stage (comparatively low phase of temperature) of heat-of-crystallization down stream processing, many  $Nd_2Fe_{14}B$  phases deposit near the Ti radical boride phase, and a ferromagnetic iron machine boride phase is generated by the field (B rich field) distant from Ti radical boride phase with the rise

of heat treatment temperature after that. And if heat treatment temperature rises further, an alpha-Fe phase will grow up to be the field distant from Ti radical boride phase.

[0046] According to the experiment which evaluates magnetic properties, coercive force  $H_cJ$  increases in monotone with the increment in Ti concentration, but after maximum-izing a residual magnetic flux density  $B_r$  by suitable Ti concentration, when Ti more than predetermined concentration is added, it has the inclination to fall on the contrary. Thus, the main reasons which coercive force  $H_cJ$  increases with the increment in Ti concentration are considered for the number and magnitude of Ti radical boride phase which deposit in a quenching alloy to increase according to the increment in Ti concentration, and for the amount of generation of  $Nd_2Fe_{14}B$  phase to increase.

[0047] In addition, when Ti is not added, an alpha-Fe phase deposits in advance of the deposit of  $Nd_2Fe_{14}B$  phase, and it is easy to grow up. Consequently, the alpha-Fe phase is made big and rough in the phase which heat-of-crystallization down stream processing completed, and a magnet property deteriorates.

[0048] Hereafter, the iron machine rare earth alloy magnet of this invention is explained more to a detail.

[0049] As for the iron machine rare earth alloy magnet of this invention, the empirical formula is suitably expressed by  $100(Fe_{1-m}Ti_m)-x-y-zQxRyMz$ . One or more sorts of elements chosen from the group which T becomes from Co and nickel here, one or more sorts of elements chosen from the group which Q becomes from B (boron) and C (carbon), one or more sorts of rare earth metal elements with which R does not contain La and Ce, and M are Ti.

[0050] As for x which specifies a presentation ratio, and y, z and m, it is desirable respectively to satisfy  $10 < x \leq 20$  atom %,  $y < 6 \leq 10$  atom %,  $0.1 \leq z \leq 12$  atom %, and the relation of  $0 \leq m \leq 0.5$ .

[0051] Thus, the iron machine rare earth alloy magnet of this invention consists of rare earth-iron-boron (or carbon) system alloys which added Ti, although the presentation ratio of rare earth elements is under the whole 10 atom %, magnetization (residual magnetic flux density) maintains equivalent level by addition of Ti, or it increases, and the unexpected effectiveness that the square shape nature of a demagnetization curve improves is demonstrated.

[0052] With the iron machine rare earth alloy magnet of this invention, even if a soft magnetism phase like an alpha-Fe phase or an iron machine boride phase exists in addition to the  $R_2Fe_{14}B$  mold compound phase of hard magnetism as a result of each constituent particle's joining

together by the exchange interaction since the diameter of average crystal grain of a soft magnetism phase (ferromagnetic phases, such as alpha-Fe and an iron machine boride) is in the 1nm or more range of 50nm or less, it becomes possible to show the square shape nature of the demagnetization curve which was excellent as the whole alloy.

[0053] Moreover, in this invention, the iron machine boride phase and alpha-Fe phase which have the saturation magnetization of an R2Fe14B mold compound phase, equivalent, or saturation magnetization higher than it are generable. The iron machine boride phases generated are for example, Fe3B (saturation magnetization 1.5T) and Fe23 B6 (saturation magnetization 1.6T). Here, the saturation magnetization of R2Fe14B is about 1.6T, and the saturation magnetization of an alpha-Fe phase is 2.1T.

[0054] Usually, even if it is the case where the raw material alloy in such presentation range is used, Fe23 B6 and an alpha-Fe phase are generable [ when the presentation ratio x of B exceeds 10 atom % and the presentation ratio y of rare earth elements R is moreover in the range below 8 atom % more than 6 atom %, R2Fe 23B3 is generated but ] instead of R2Fe 23B3 by adding Ti like this invention. These iron machine boride phases contribute to the improvement in magnetization.

[0055] According to the experiment of this invention person, only when Ti was added, it turned out that unlike the case where the metal of other classes, such as V, Cr, Mn, Nb, and Mo, is added the fall of magnetization does not arise but magnetization improves rather. Moreover, when Ti was added, compared with other above-mentioned alloying elements, the square shape nature of a demagnetization curve became good especially. It is thought that important work is carried out when formation of Ti radical boride phase controls generation of the low boride phase of magnetization from these things.

[0056] Moreover, when Ti is added, grain growth of each configuration phase is controlled in a temperature field higher than the temperature to which an alpha-Fe phase deposits, and the outstanding hard magnetic property is demonstrated. And ferromagnetic phases other than R2Fe14 B phase or an alpha-Fe phase are generated, and it becomes possible to form the organization containing three or more kinds of ferromagnetic phases in an alloy by it. On the other hand, when metallic elements, such as Nb, V, and Cr, are added, as a result of grain growth of an alpha-Fe phase advancing remarkably in a comparatively high temperature field in which an alpha-Fe phase deposits and the magnetization direction of an alpha-Fe phase no longer being effectively restrained by switched connection with a hard magnetism phase, the square shape nature

of a demagnetization curve falls greatly.

[0057] In addition, although it is possible to obtain the good hard magnetic property excellent in the square shape nature of a demagnetization curve if it heat-treats in the comparatively low temperature field in which an alpha-Fe phase does not deposit when Nb, Mo, and W are added, with the alloy which heat-treated at such temperature, it is presumed that the R2Fe14B mold fine crystal phase distributes and exists in a nonmagnetic amorphous phase, and the configuration of a nano composite magnet is not formed. Furthermore, if it heat-treats at high temperature, an alpha-Fe phase deposits out of an amorphous phase. Unlike the case where M is added, after a deposit, this alpha-Fe phase grows rapidly and is made big and rough. For this reason, the magnetization direction of an alpha-Fe phase will no longer be effectively restrained by switched connection with a hard magnetism phase, and the square shape nature of a demagnetization curve will deteriorate greatly.

[0058] On the other hand, since these addition metals dissolve to Fe and join together in antiferromagnetism when V and Cr are added, magnetization will fall greatly. Moreover, when V and Cr are added, the grain growth accompanying heat treatment is not fully controlled, but the square shape nature of a demagnetization curve deteriorates.

[0059] Thus, only when Ti is added, big and rough-ization of an alpha-Fe phase is controlled appropriately, and it becomes possible to form a ferromagnetic iron machine boride phase. Furthermore, in order for Ti to delay crystallization of Fe primary phase (gamma-Fe which metamorphoses into an alpha-Fe phase behind) at the time of liquid quenching, to consider as the element which makes generation of a supercooled liquid easy and to carry out important work with boron and carbon, It becomes possible to produce the quenching alloy with which an R2Fe14B mold crystal phase and an amorphous phase are intermingled, without depositing an alpha-Fe phase, even if it makes the cooling rate at the time of quenching an alloy molten metal into the comparatively low value of 102 degrees C/second - about 104 degrees C/second. Especially this is important for low-cost-izing in order to enable adoption of the strip cast method for having been suitable for mass production out of various melt quenching methods.

[0060] As an approach of quenching an alloy molten metal and obtaining a raw material alloy, the strip cast method for pouring out a molten metal from tundish on a cooling roller directly, without performing control of flow of the molten metal by the nozzle orifice has high productivity, and is an approach that a manufacturing cost is low. In order to make



amorphous the molten metal of a R-Fe-B system rare earth alloy in the cooling rate range which can be attained also by the strip cast method, it is usually necessary to add B (boron) more than 10 atom %. Thus, when many B is added, even after performing heat-of-crystallization processing to a quenching alloy, a nonmagnetic amorphous phase with high B concentration remains all over a metal texture, and a homogeneous fine crystal organization is not obtained. Consequently, the rate of a volume ratio of a ferromagnetic phase falls, and the fall of magnetization is invited. However, if Ti is added like this invention, since the phenomenon mentioned above will be observed, magnetization improves unexpectedly.

[0061] or, as for the [reason for limitation of a presentation] Q, the whole quantity consists of B (boron) -- or the combination of B and C (carbon) or C -- since independent, it is constituted. Since big and rough crystal grain deposits when the cooling rate at the time of quenching is comparatively low in 102 degrees C/second - about 104 degrees C/[ a second and ] if the presentation ratio x of Q becomes below 10 atom %, even if it heat-treats after that, only HcJ of less than 480 kA/m is obtained. Moreover, also in a melt quenching method, it becomes impossible for process costs to adopt the comparatively cheap strip cast method, and the price of a permanent magnet will rise. Moreover, if the presentation ratio x of Q exceeds 20 atom %, since the rate of an abundance ratio of the alpha-Fe phase which has the highest saturation magnetization in a configuration phase to the increase of the rate of the volume ratio of the amorphous phase in which after heat-of-crystallization processing remains, and coincidence will decrease, a residual magnetic flux density Br will fall. It is desirable for the presentation ratio of Q to exceed 10 atom %, and to set it as the range below 20 atom % from the above thing.

[0062] R is rare earth elements which do not contain La and Ce substantially. Existence of La or Ce degrades coercive force and square shape nature. However, it is satisfactory when La and Ce (below 0.5 atom %) of a minute amount exist as an impurity mixed unescapable. As for R, it is desirable that Pr or Nd is included as an essential element, and, more specifically, it may permute a part of the essential element by Dy and/or Tb. When the presentation ratio y of R becomes under the whole 6 atom %, the compound phase which has the R<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B mold crystal structure required for the manifestation of coercive force does not fully deposit, but it becomes impossible to acquire the coercive force HcJ of 480 or more kA/m. It becomes impossible moreover, to obtain Br beyond 0.7T, as a result of the abundance of the iron machine boride

phase which has ferromagnetism, or an alpha-Fe phase falling and these stopping contributing to improvement in a residual magnetic flux density  $B_r$ , when the presentation ratio  $y$  of R becomes more than 10 atom %.

Moreover, in order to acquire the effectiveness of Ti addition, as for the presentation ratio  $y$  of rare earth elements R, it is desirable to adjust in the range under of 10 atom % more than 6 atom %. The range of more desirable R is below 9.5 atom % more than 6.5 atom %, and the range of still more desirable R is below 9.1 atom % more than 7.5 atom %.

[0063] M is Ti. Ti does so the operation effectiveness which is an indispensable element and was mentioned above in generation of Ti radical boride phase, by it, contributes to the improvement of the improvement in coercive force  $H_{cJ}$  and a residual magnetic flux density  $B_r$ , and the square shape nature of a demagnetization curve, and raises maximum energy product  $(BH)_{max}$ .

[0064] If the presentation ratio  $z$  of Ti becomes under the whole 0.1 atom %, Ti radical boride phase will not be generated and the effectiveness of this invention will not fully be discovered. On the other hand, if the presentation ratio  $z$  of Ti exceeds the whole 12 atom %, since the rate of a volume ratio of the amorphous phase in which after heat-of-crystallization processing remains will increase, the fall of a residual magnetic flux density  $B_r$  is invited. As for the above thing to the presentation ratio  $z$ , it is desirable to consider as the range below 12 atom % more than 0.1 atom %. Furthermore, the minimum of the range of desirable Ti concentration is three atoms %, and the upper limit of the range of still more desirable Ti concentration is 8.0 atoms %. Moreover, since the amorphous phase which contains Q superfluously is easy to be formed so that the presentation ratio  $x$  of Q is high, it is desirable to make Ti concentration high. It is specifically desirable to adjust a presentation ratio so that  $z/x \geq 0.1$  may be satisfied, and it is more desirable to satisfy  $z/x \geq 0.2$ .

[0065] Although Fe occupies the content remainder of an above-mentioned element, even if it permutes a part of Fe by a kind of Co and nickel, or two sorts of transition-metals elements (T), it can obtain desired hard magnetic property. If the amount of permutations of T to Fe exceeds 50%, the high residual magnetic flux density  $B_r$  beyond 0.7T will not be obtained. For this reason, as for the amount of permutations, it is desirable to limit to 50% or less of range 0% or more. In addition, since the Curie temperature of  $R_2Fe_{14}B$  phase rises while coercive force  $H_{cJ}$  improves by permuting a part of Fe by Co, thermal resistance improves. The range where the amount of Fe permutations by Co is desirable is 40% or less 0.5% or more.

[0066] Next, the desirable operation gestalt of this invention is explained, referring to a drawing.

[0067] With this operation gestalt, a raw material alloy is manufactured using the quenching equipment shown in drawing 3 , for example. In order to prevent oxidation of the raw material alloy containing the rare earth elements R and Fe which are easy to oxidize, an alloy production process is performed in an inert gas ambient atmosphere. As inert gas, rare gas and nitrogen, such as helium or an argon, can be used. In addition, as for nitrogen, it is desirable to use rare gas, such as helium or an argon, in order to tend to react in comparison with rare earth elements R.

[0068] The equipment of [liquid super-quenching equipment] drawing 3 held the vacuum or the inert gas ambient atmosphere, and is equipped with the dissolution room 1 and the quenching room 2 of the raw material alloy which can adjust the pressure. Drawing 3 (a) is a whole block diagram, and drawing 3 (b) is some enlarged drawings.

[0069] As shown in drawing 3 (a), the dissolution room 1 is equipped with the fusion furnace 3 which dissolves the raw material 20 blended so that it might become a desired magnet alloy presentation at an elevated temperature, the hot-water-storing container 4 which has the tapping nozzle 5 at the pars basilaris ossis occipitalis, and the combination feeding equipment 8 for supplying a feed ingredient in a fusion furnace 3, controlling atmospheric penetration. The hot-water-storing container 4 stores the molten metal 21 of a raw material alloy, and has the heating apparatus (un-illustrating) which can maintain the tapping temperature on predetermined level.

[0070] The quenching room 2 is equipped with the rotation cooling roller 7 for carrying out the rapid solidification of the molten metal 21 which came out of the tapping nozzle 5.

[0071] In this equipment, the ambient atmosphere in the dissolution room 1 and the quenching room 2 and its pressure are controlled by the predetermined range. Therefore, controlled atmosphere feed hopper 1b, 2b and 8b, and the flueing openings 1a, 2a, and 8a are formed in the suitable part of equipment. Especially flueing opening 2a is connected to the pump in order to control the absolute pressure in the quenching room 2 within the limits of vacuum -50kPa.

[0072] A fusion furnace 3 can be tilted and pours in a molten metal 21 suitably in the hot-water-storing container 4 through a funnel 6. A molten metal 21 is heated by non-illustrated heating apparatus in the hot-water-storing container 4.

[0073] The tapping nozzle 5 of the hot-water-storing container 4 is

arranged at the septum of the dissolution room 1 and the quenching room 2, and makes the front face of a cooling roller 7 in which it is located caudad flow down the molten metal 21 in the hot-water-storing container 4. The diameter of an orifice of the tapping nozzle 5 is 0.5-2.0mm. With this operation gestalt, when the viscosity of a molten metal 21 is large, although a molten metal 21 stops being able to flow easily in the inside of the tapping nozzle 5, in order to hold the quenching room 2 in the pressure condition lower than the dissolution room 1, differential pressure is formed between the dissolution room 1 and the quenching room 2, and tapping of a molten metal 21 is performed smoothly.

[0074] As for a cooling roller 7, it is desirable to form from the alloy containing Cu, Fe or Cu, or Fe. If a cooling roller is produced with ingredients other than Cu or Fe, since the detachability over the cooling roller of a quenching alloy will worsen, it is [ a possibility that a quenching alloy may coil around a roll ] and is not desirable. The diameter of a cooling roller 7 is 300-500mm. The water-cooled capacity of a water cooler established in the cooling roller 7 is computed and adjusted according to the coagulation latent heat and the amount of tapping per unit time amount.

[0075] According to the equipment shown in drawing 3 , the rapid solidification of a total of the 10kg raw material alloy can be carried out, for example in 10 - 20 minutes. In this way, the formed quenching alloy serves as the alloy thin band (thickness:10-300micrometer and width-of-face:2mm-3mm) (alloy ribbon) 22.

[0076] [Melt quenching method] The molten metal 21 of the raw material alloy expressed with the above-mentioned empirical formula is produced first, and it stores in the hot-water-storing container 4 of the dissolution room 1 of drawing 3 . Next, tapping of this molten metal 21 is carried out from the tapping nozzle 5 on the water-cooled roll 7 in a reduced pressure Ar ambient atmosphere, and contact on the water-cooled roll 7 quenches it, and it is solidified. It is necessary to use the approach of controlling a cooling rate with high precision as the rapid solidification approach.

[0077] In the case of this operation gestalt, it is desirable to carry out a cooling rate on the occasion of the cooling coagulation of a molten metal 21 in  $1 \times 10^2$  to  $1 \times 10^8$  degrees C/second, and it is still more desirable to carry out in  $5 \times 10^3$  to  $1 \times 10^6$  degrees C/second.

[0078] The time amount by which the molten metal 21 of an alloy is cooled with a cooling roller 7 is equivalent to time amount after an alloy contacts the periphery front face of the rotating cooling roller 7 until it separates, and between them, the temperature of an alloy falls

and is solidified. Then, the solidified alloy separates from a cooling roller 7, and flies the inside of an inert atmosphere. As a result of heat's being taken by the controlled atmosphere while the alloy is flying with thin band-like one, the temperature falls further.

[0079] With this operation gestalt, the other part is producing the quenching alloy in an abbreviation amorphous condition including Ti radical boride phase by adjusting roll surface velocity a second within the limits of 4m /or more 50m/second or less. Since the iron machine rare earth alloy magnet property which roll surface peripheral velocity makes the purpose in order that a crystal phase may occur and grow in a second in less than 4m /is no longer acquired, it is not desirable. On the other hand, when performing next heat-of-crystallization down stream processing since the whole quenching alloy serves as an amorphous phase if roll surface peripheral velocity exceeds a second in 50m /, since a crystallization process advances rapidly and control of an organization becomes difficult, it is not desirable. The range of a desirable roll quenching rate is 5m/second or more 30m/second or less, and it comes out of the range of a more desirable roll quenching rate a second 7m /or more 20m /or less a second.

[0080] In addition, the quenching method of an alloy molten metal used by this invention may not be limited to the above-mentioned piece rolling method, but may be the congruence rolling method, the gas atomizing method, the strip cast method, a cooling method that combined the rolling method and the gas atomizing method further.

[0081] Also in the above-mentioned quenching method, the cooling rate of the strip cast method is comparatively low, and is 102-104 degrees C/second. With this operation gestalt, by adding a suitable quantity of Ti into an alloy, even when based on the strip cast method, the quenching alloy with which the solidification structure which does not contain Fe primary phase occupies most can be formed. Since process costs are below one half extent of other melt quenching methods, the strip cast method is effective when producing a lot of quenching alloys compared with the piece rolling method, and is a technique suitable for fertilization. Since the metal texture containing many Fe primary phases generates even if it forms a quenching alloy using the strip cast method when not adding Ti to a raw material alloy, or when Cr, V, Mn, Mo, Ta, and/or W are added instead of Ti, a desired metal texture cannot be formed.

[0082] With [heat treatment] book operation gestalt, heat treatment is performed in an argon ambient atmosphere. Preferably, a programming rate is carried out in 5 degrees C/second - 20 degrees C/second, and at 550-

degree-C or more temperature of 850 degrees C or less, 30 seconds or more, after [ 20 or less minutes ] carrying out time amount maintenance, it cools to a room temperature. Of this heat treatment, into an amorphous phase, the fine crystal of a metastable phase deposits and grows and nano composite organization is formed. Since the high iron machine boride phase of magnetization is generated while according to this invention a Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B mold crystal phase grows ahead of an alpha-Fe phase and big and rough-ization of an alpha-Fe phase is prevented by work of Ti radical boride phase, a magnet property improves.

[0083] In addition, if heat treatment temperature is less than 550 degrees C, since an R<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B mold crystal phase does not deposit, coercive force is not discovered. Moreover, if heat treatment temperature exceeds 850 degrees C, grain growth of each configuration phase will be remarkable, a residual magnetic flux density Br will fall, and the square shape nature of a demagnetization curve will deteriorate. For this reason, although 550 degrees C or more 850 degrees C or less of heat treatment temperature are desirable, the range of more desirable heat treatment temperature is 570 degrees C or more 820 degrees C or less.

[0084] A heat treatment ambient atmosphere has desirable inert gas, such as Ar gas of 50 or less kPas, and N<sub>2</sub> gas, in order to prevent oxidation of an alloy. 0. You may heat-treat in the vacuum of 1 or less kPa.

[0085] In the quenching alloy before heat treatment, metastable phases, such as Fe<sub>3</sub> B phase, a Fe<sub>23</sub> B<sub>6</sub> phase, R<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub> B phase, and an R<sub>2</sub>Fe<sub>23</sub>B three phase circuit, may be slightly contained in addition to Ti radical boride phase and the amorphous phase. In that case, by heat treatment, an R<sub>2</sub>Fe<sub>23</sub>B three phase circuit can disappear, and can carry out crystal growth of the iron machine boride phase (for example, Fe<sub>23</sub> B<sub>6</sub>) and alpha-Fe phase which show the saturation magnetization of R<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub> B phase, equivalent, or saturation magnetization higher than it.

[0086] Finally, 1nm or more organization 50nm or less (nano composite structure) is obtained for the diameter of average crystal grain of a soft magnetism phase. In addition, as for the diameter of average crystal grain of the viewpoint of the improvement in magnetic properties to a soft magnetism phase, it is desirable that it is in the 5nm or more range of 50nm or less. Even if a soft magnetism phase like an alpha-Fe phase or an iron machine boride phase exists in the case of this invention, in order that a soft magnetism phase and a hard magnetism phase may join together magnetically by the exchange interaction, outstanding magnetic properties are demonstrated.

[0087] In addition, the thin band of a quenching alloy may be coarsely

cut or ground before heat treatment.

[0088] If the obtained iron machine rare earth alloy magnet is pulverized after heat treatment and magnet powder (magnetic powder) is produced, various bond magnets can be manufactured according to a well-known process from the magnetic powder. When producing a bond magnet, it is mixed with an epoxy resin or Nylon and nano composite magnetic powder is fabricated by the desired configuration. At this time, other magnetic powder, for example, Sm-Fe-N system magnetic powder, and hard ferrite magnetic powder of a class may be mixed to nano composite magnetic powder.

[0089] Various kinds of rotating machines, such as a motor and an actuator, can be manufactured using an above-mentioned bond magnet.

[0090] When using the nano composite \*\* end of this invention for injection-molding bond magnets, it is desirable to grind so that grain size may be set to 150 micrometers or less, and the mean particle diameter of more desirable powder is 1 micrometers or more 100 micrometers or less. Moreover, when using for compression-molding bond magnets, it is desirable to grind so that grain size may be set to 300 micrometers or less, and the mean particle diameter of more desirable powder is 30 micrometers or more 250 micrometers or less. The still more desirable range is 50 micrometers or more 150 micrometers or less.

[0091] (An example and example of a comparison) Weighing capacity was carried out so that a total amount might become 30g g using the ingredient of B, C, Fe, Co, Ti, and Nd of 99.5% or more of purity about each of a sample (No.1-No.6) which has first the presentation shown in the following table 1, and it supplied in the quartz crucible. Here, sample No.1-No.5 are equivalent to the example of this invention, and sample No.6 are equivalent to the example of a comparison.

[0092]

[Table 1]

		組成 (at%)				0-1/速度	熱處理溫度
		Fe	B	R	M	M/s	℃
実施例	1	Fe68.5	15	Nd8.5	Ti8	20	680
	2	Fe72.5	15	Nd9.5	Ti3	15	740
	3	Fe70.0+Co2.5	15	Nd8.5	Ti4	20	680
	4	Fe71.5	B14+C1	Nd8.5	Ti5	12	700
	5	Fe66.5	15	Nd8.5	Ti10	25	720
比較例	6	Fe76.5	15	Nd8.5	—	30	760

[0093] In Table 1, it is shown that "Ti8" of the column currently displayed as "M" added Ti of 8 atom %, and the display of "--" shows

having not added Ti.

[0094] Since the quartz crucible used for molten metal production has the orifice with a diameter of 0.8mm at the pars basilaris ossis occipitalis, after dissolving within a quartz crucible, the above-mentioned raw material serves as an alloy molten metal, and will be caudad dropped from an orifice. The pressure performed the dissolution of a raw material using the high-frequency-heating method to the bottom of the argon ambient atmosphere of 1.33kPa(s). In this example, molten metal temperature was set as 1500 degrees C.

[0095] The molten metal was made to blow off to the peripheral face of the copper roll in the location of 0.7mm of lower parts of an orifice by pressurizing the surface of hot water of an alloy molten metal by Ar gas of 26.7kPa(s). A roll rotates at high speed, while the interior is cooled so that the temperature of the peripheral face may be maintained by room temperature extent. For this reason, the alloy molten metal dropped from the orifice will be flown in the peripheral-velocity direction, contacting a roll peripheral surface and heat being taken. Since an alloy molten metal is continuously dropped on a roll peripheral surface through an orifice, the alloy solidified by quenching will have the gestalt of the ribbon (width of face: 2-3mm, thickness:20-50micrometer) prolonged for a long time in thin band-like one.

[0096] In the case of the roll kneader method (the single rolling method) adopted by this example, a cooling rate is prescribed by roll peripheral velocity and the amount of molten metal flowing down per unit time amount. It depends for this amount of molten metal flowing down on the diameter of an orifice (cross section), and the molten-metal-pressure force. In this example, the diameter of 0.8mm and the molten-metal-pressure force were set to 26.7kPa(s), and the flowing-down rate was set for the orifice as a part for about 0.5-1kg/.

[0097] In this example, as shown in Table 1, the roll rate (roll surface velocity Vs) was set up.

[0098] Thus, when the characteristic X ray of CuKalpha investigated the organization of the quenching alloy produced by the performed melt quenching method, it checked that any sample was the alloy with which an amorphous phase occupies most. When checked based on the transmission electron microscope photograph, into the rapid solidification alloy, the organization where the amorphous phase and the crystal phase (TiB<sub>2</sub> phase) were intermingled was formed.

[0099] Next, the quenching alloy of No.1-No.8 was heat-treated in Ar gas. After specifically holding each quenching alloy for 6 minutes with the heat treatment temperature shown in the rightmost column of Table 1, it



cooled to the room temperature. Then, the magnetic properties of each sample were measured using the oscillatory type magnetometer. The following table 2 shows this measurement result.

[0100]

[Table 2]

		磁 気 特 性		
		$B_r$ (T)	$H_{cJ}$ (kA/m)	$(BH)_{max}$ (kJ/m <sup>3</sup> )
実 施 例	1	0.83	957	111
	2	0.76	839	86
	3	0.79	906	105
	4	0.82	826	104
	5	0.70	1073	78
比 較 例	6	0.63	197	28

[0101] As shown in Table 2, the magnetic properties of an example were extremely excellent as compared with the magnetic properties of the example of a comparison.

[0102] Drawing 4 shows the demagnetization curve of the sample (example of a comparison) of No.1 (example) and No.6. The axis of ordinate of the graph shown in drawing 4 shows magnetization, and the axis of abscissa shows the reinforcement of a demagnetizing field H. The square shape nature of the demagnetization curve of an example is very good as compared with the square shape nature of the example of a comparison so that drawing 4 may show. In the case of the example of a comparison, since the diameter of crystal grain of an alpha-Fe phase is large, it is thought that square shape nature has deteriorated. Drawing 5 and drawing 6 show the X diffraction pattern before and behind heat treatment of the sample (example of a comparison) of No.1 (example) and No.6, respectively.

[0103] In the case of the example which added Ti, with the alloy before heat treatment (as-spun), most diffraction peaks which show crystallinity are not observed so that drawing 5 may show, but according to transmission electron microscope observation, TiB<sub>2</sub> deposits as mentioned above. After performing heat treatment for 6 minutes at 660 degrees C, the diffraction peak which shows generation of a compound phase with the Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B mold crystal structure is observed. That reinforcement is not large although the diffraction peak of an alpha-Fe phase is also observed at this time. When heat treatment temperature is 780 degrees C, the reinforcement of the diffraction peak of an alpha-Fe phase is increasing relatively, and is presumed that the crystallization

temperature of an alpha-Fe phase is higher than the crystallization temperature of Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B.

[0104] On the other hand, after performing heat treatment for 6 minutes at 660 degrees C as shown in drawing 6 when Ti is not added, the diffraction peak which shows generation of a compound phase with the Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B mold crystal structure was not observed, but the diffraction peak of an alpha-Fe phase was observed clearly. This shows that the alpha-Fe phase is depositing and growing before crystallization of Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B phase. When heat treatment temperature is 780 degrees C, the reinforcement of the diffraction peak of an alpha-Fe phase became very strong, and big and rough-ization of an alpha-Fe phase has arisen.

[0105] Drawing 7 and drawing 8 are the transmission electron microscope photographs of the alloy of sample No.3. Drawing 7 (a) shows TiB<sub>2</sub> phase in the alloy after rapid solidification, and drawing 7 (b) shows TiB<sub>2</sub> phase in the alloy after 600-degree-C heat treatment for 6 minutes. Drawing 8 (a) shows the crystal phase near the perimeter of TiB<sub>2</sub> phase in the alloy after the above-mentioned heat treatment, and drawing 8 (b) shows the crystal phase of a field which is separated from TiB<sub>2</sub> phase in the alloy after the above-mentioned heat treatment.

[0106] TiB<sub>2</sub> phase exists from before heat-of-crystallization processing, after heat-of-crystallization processing, the comparatively small crystal phase of particle size is formed in the field near the perimeter of TiB<sub>2</sub> phase, particle size resembles the field distant from TiB<sub>2</sub> phase comparatively, and the big crystal phase is formed in it so that drawing 7 and drawing 8 may show.

[0107]

[Effect of the Invention] According to this invention, reducing the amount of required rare earth elements by generating Ti radical boride phase in a rapid solidification alloy, by increasing the rate of a volume ratio of an R<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B mold compound phase, coercive force is heightened and the iron machine rare earth alloy magnet which fully raised the residual magnetic flux density is offered by moreover forming the strong ferromagnetic high phase of magnetization.

[0108] Moreover, since the deposit of an alpha-Fe phase can be controlled also with a cooling rate comparatively later than adding Ti into a raw material alloy in case a quenching alloy is produced using a melt quenching method according to this invention, generation of the alpha-Fe phase at the time of a liquid quenching process is controlled, and the square shape nature of a demagnetization curve will become good. Moreover, like the strip cast method, a cooling rate is comparatively slow, and since it becomes possible to use the melt quenching method

suitable for fertilization, it is very effective in reduction of a manufacturing cost.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] The organization of the rapid solidification alloy by this invention is shown, a right-hand side part shows the organization of the alloy before heat-of-crystallization processing (as-spun), and the left-hand side part shows the organization of the alloy after heat-of-crystallization processing.

[Drawing 2] (a) is the typical sectional view showing the condition that Ti radical boride phase is formed into the amorphous phase, (b) is a graph which shows typically distribution of Ti concentration of the field currently illustrated, and boron concentration, and (c) is a graph which shows typically distribution of Nd concentration of this field, and Fe concentration.

[Drawing 3] (a) is the sectional view showing the whole equipment example of a configuration used for the approach of manufacturing the quenching alloy for the iron machine rare earth alloy magnet by this invention, and (b) is an enlarged drawing of a part with which rapid solidification is performed.

[Drawing 4] It is the graph which shows the demagnetization curve of the sample (example of a comparison) of No.1 (example) and No.6.

[Drawing 5] It is the graph which shows the X diffraction pattern before and behind heat treatment of No.1 (example).

[Drawing 6] It is the graph which shows the X diffraction pattern before and behind heat treatment of the sample (example of a comparison) of No.6.

[Drawing 7] It is the transmission electron microscope photograph in which TiB<sub>2</sub> phase before and behind heat-of-crystallization processing is shown about the example of this invention. (a) shows TiB<sub>2</sub> phase in the alloy after rapid solidification, and (b) shows TiB<sub>2</sub> phase in the alloy after 600-degree-C heat treatment for 6 minutes.

[Drawing 8] It is the transmission electron microscope photograph in which the alloy organization after heat-of-crystallization processing is shown about the example of this invention. (a) shows the crystal phase near the perimeter of TiB<sub>2</sub> phase in the alloy after the heat-of-crystallization processing for 600-degree-C 6 minutes, and (b) shows the crystal phase of a field which is separated from TiB<sub>2</sub> phase in the alloy after the above-mentioned heat-of-crystallization processing.

[Description of Notations]

1b, 2b, 8b and 9b Controlled atmosphere feed hopper

1a, 2a, 8a, and 9a Flueing opening

1 Dissolution Room

2 Quenching Room

3 Fusion Furnace

4 Hot-Water-Storing Container

5 Tapping Nozzle

6 Funnel

7 Rotation Cooling Roller

21 Molten Metal

22 Alloy Thin Band

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.

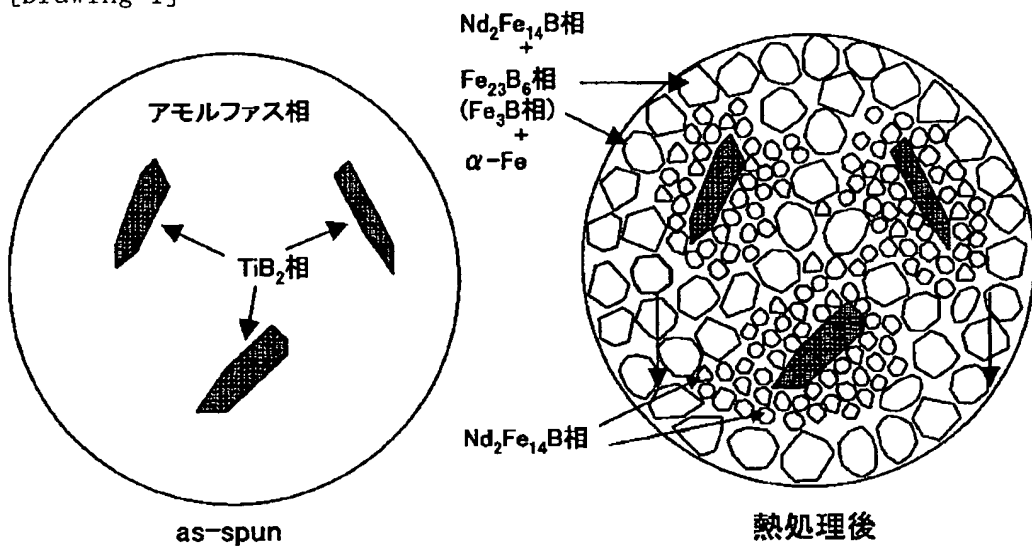
3. In the drawings, any words are not translated.

---

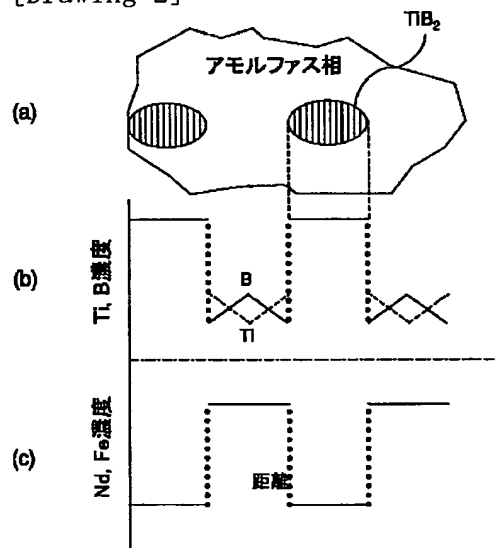
DRAWINGS

---

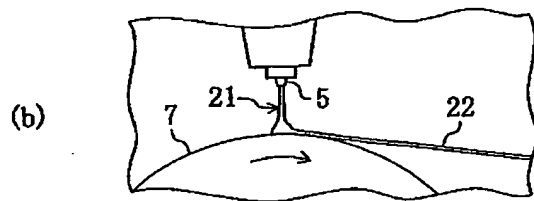
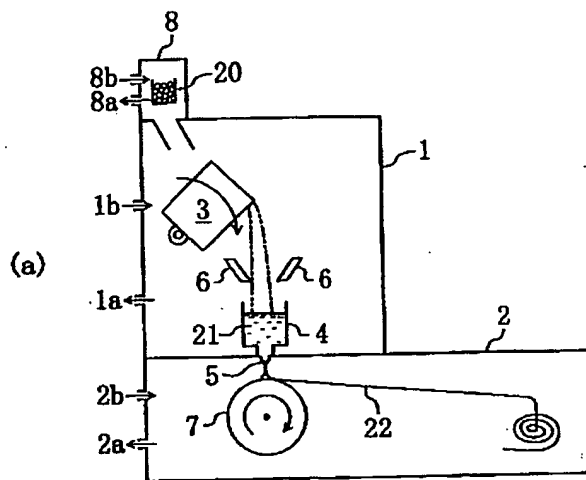
[Drawing 1]



[Drawing 2]



[Drawing 3]



[Drawing 4]

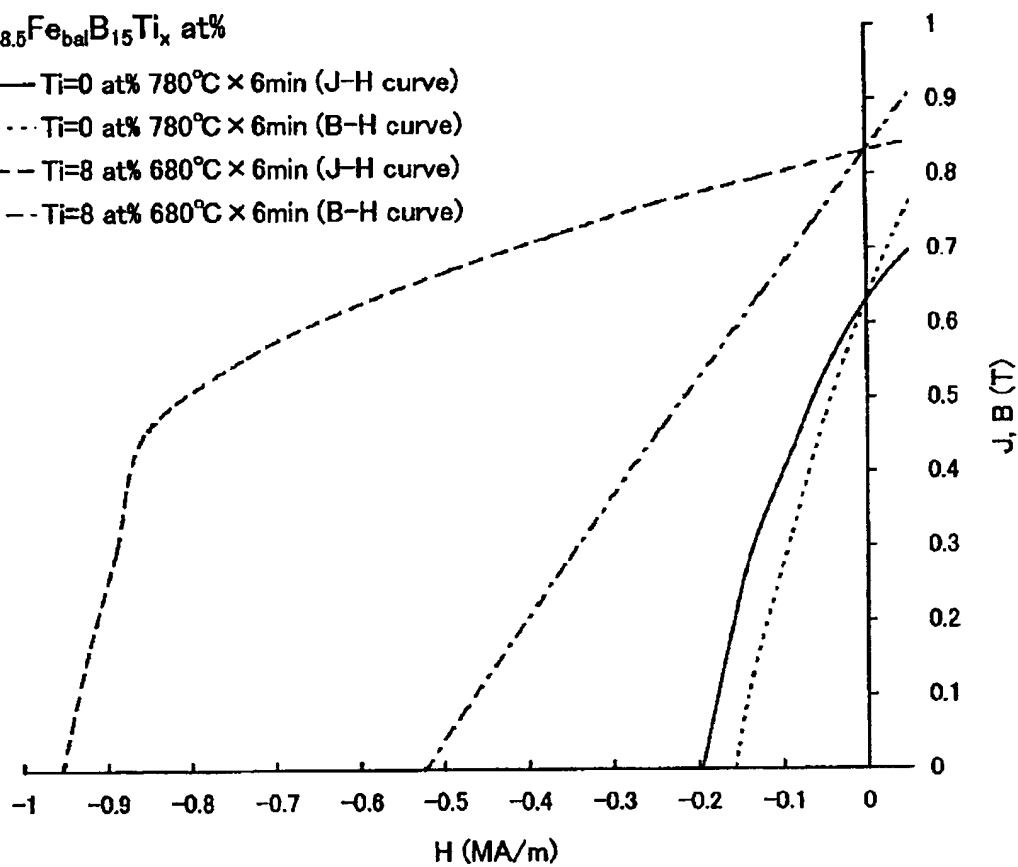
$\text{Nd}_{8.5}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{B}_{15}\text{Ti}_x$  at%

—  $\text{Ti}=0$  at%  $780^\circ\text{C} \times 6\text{min}$  (J-H curve)

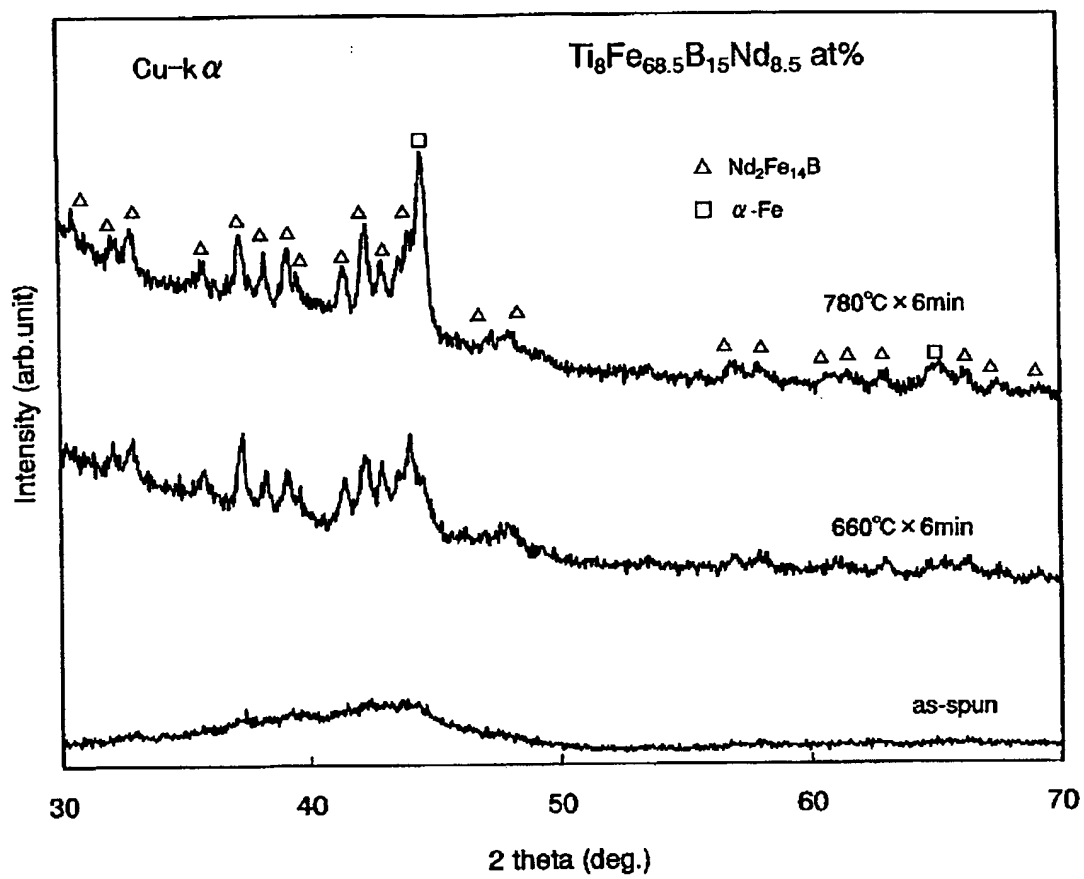
.....  $\text{Ti}=0$  at%  $780^\circ\text{C} \times 6\text{min}$  (B-H curve)

---  $\text{Ti}=8$  at%  $680^\circ\text{C} \times 6\text{min}$  (J-H curve)

- - -  $\text{Ti}=8$  at%  $680^\circ\text{C} \times 6\text{min}$  (B-H curve)

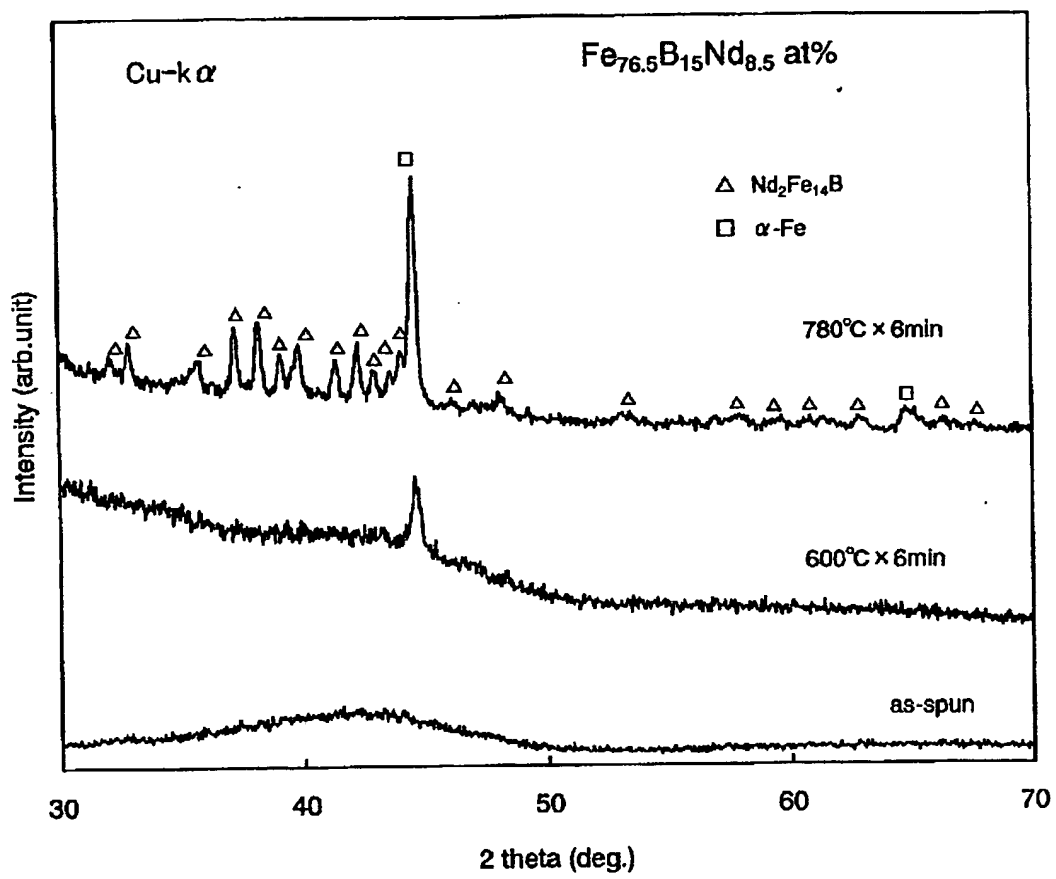


[Drawing 5]



[Drawing 6]





[Drawing 7]

(a)

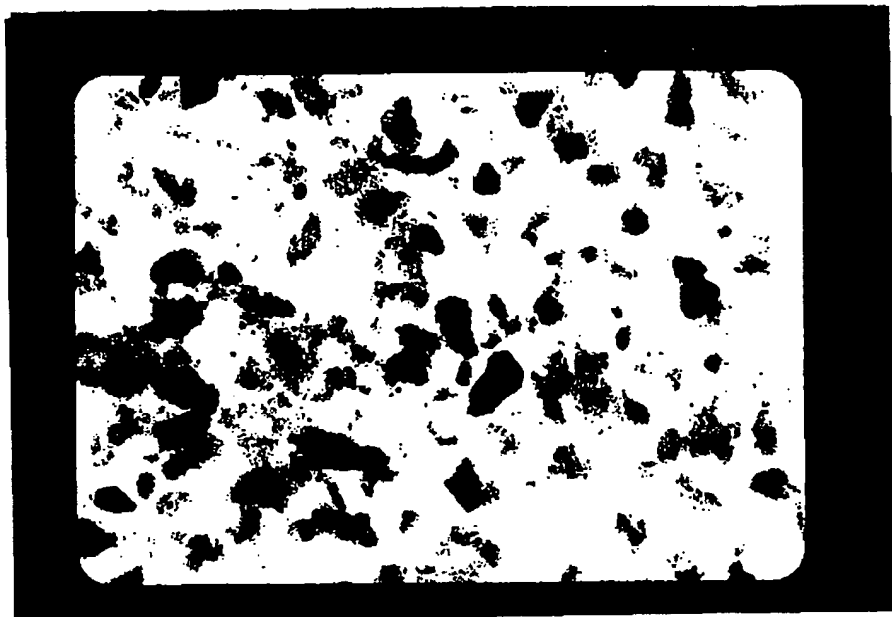


(b)



[Drawing 8]

(a)



(b)



---

[Translation done.]

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**